

การเพิ่มความสามารถในการขึ้นรูปของพอลิแลกติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลตโดยการผสมด้วย
พอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิดเตต พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

นางสาววรรณนิศา คงทอง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PROCESSIBILITY ENHANCEMENT OF POLY(LACTIC ACID-CO-ETHYLENE TEREPHTHALATE)
BY BLENDING WITH POLY(ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE), POLY(3-HYDROXYBUTYRATE)
AND POLY(BUTYLENE SUCCINATE)

Miss Wannisa Kongtong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology
Department of Materials Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008
Copyright of Chulalongkorn University

วรรณนิศา คงทอง : การเพิ่มความสามารถในการขึ้นรูปของพอลิแลกติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลตโดยการผสมด้วยพอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิดเตต พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรตและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต. (PROCESSIBILITY ENHANCEMENT OF POLY(LACTIC ACID-CO-ETHYLENE TEREPHTHALATE) BY BLENDING WITH POLY(ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE), POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) AND POLY(BUTYLENE SUCCINATE))
 อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : อ.ดร. มัณฑนา โอภาสประกาสิต, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ. ดร. ปกรณ์ โอภาสประกาสิต, 89 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อปรับปรุงความสามารถในการขึ้นรูปของพอลิแลกติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงนักทำให้มีสมบัติเชิงกลไม่เหมาะสมในการขึ้นรูป โดยการผสมกับพอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิดเตต (EVA) พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) การเตรียมพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ระบบ ใช้ปริมาณโคพอลิเมอร์ระหว่างร้อยละ 0 ถึง 100 (โดยน้ำหนัก) โดยใช้เครื่องผสมแบบภายใน จากนั้นจึงวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และสมบัติความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมทั้งสามระบบด้วยเทคนิค การวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (TGA) การวิเคราะห์ปริมาณความร้อนแบบสองกราดเชิงอนุพันธ์ (DSC) และการวิเคราะห์โหมดดูลัสพลวัต (DMA) เพื่อศึกษาผลของชนิดและอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม พบว่าเสถียรภาพทางความร้อนที่ตรวจสอบจาก TGA ของพอลิเมอร์ผสมชนิด EVA ดีกว่าพอลิเมอร์ผสมชนิด PHB และ PBS เมื่อพิจารณาอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์ผสมด้วย DSC และ DMA พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับโคพอลิเมอร์นั้น แสดง T_g ที่ -22 ถึง 23 และ 65 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งค่าดังกล่าวไม่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนการผสมและมีค่าใกล้เคียงกับ T_g ของ EVA และโคพอลิเมอร์ จึงสรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมชนิด EVA จัดเป็นพอลิเมอร์ผสมชนิดที่ไม่สามารถเข้ากันได้ (immiscible blends) สำหรับพอลิเมอร์ผสมชนิด PHB และชนิด PBS นั้น แม้จะพบว่า T_g ปรากฏสองตำแหน่งเช่นเดียวกัน แต่ค่า T_g ทั้งสองเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนของโคพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบ โดย T_g ที่สืบเนื่องจาก PHB และ PBS ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของโคพอลิเมอร์ จึงกล่าวได้ว่า PHB และ PBS มีความเข้ากันได้กับโคพอลิเมอร์บางส่วน (partially miscible blend) ซึ่งจากสมบัติการเข้ากันได้บางส่วนนี้ทำให้เกิดอัตราการเกิดผลึกของ PHB และ PBS ในพอลิเมอร์ผสมเกิดได้ช้ากว่าในกรณีพอลิเมอร์เดี่ยวอย่างมาก ส่วนผลการตรวจสอบค่า storage modulus ที่วิเคราะห์โดย DMA แสดงให้เห็นว่าการผสมโคพอลิเมอร์ด้วยพอลิเมอร์ทั้งสามชนิดมีค่าใกล้เคียงกับของ EVA PHB และ PBS เมื่อสัดส่วนของโคพอลิเมอร์ในพอลิเมอร์ผสมไม่มากกว่าร้อยละ 50 ร้อยละ 25 และร้อยละ 25 ตามลำดับ ทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะสามารถนำพอลิเมอร์ผสมนี้ไปขึ้นรูปใช้งานได้ นอกจากการวิเคราะห์น้ำหนักที่ลดลงของฟิล์มตัวอย่างซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ พีเอช 7.4 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลาทั้งสิ้น 16 สัปดาห์ พบว่ามีเพียงพอลิเมอร์ผสมชนิด PBS เท่านั้นที่มีความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสได้ใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบ

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

ลายมือชื่อ.....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่อ.....

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อ.....

4972624423: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS: LACTIC ACID-CO-ETHYLENE TEREPHTHALATE / POLY(ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE) / POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) / POLY(BUTYLENE SUCCINATE) / BLENDING

WANNISA KONGTONG : PROCESSIBILITY ENHANCEMENT OF POLY(LACTIC ACID-CO-ETHYLENE TEREPHTHALATE) BY BLENDING WITH POLY(ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE), POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) AND POLY(BUTYLENE SUCCINATE).

ADVISOR : MANTANA OPAPRAKASIT, Ph.D., CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. PAKORN OPAPRAKASIT, Ph.D., 89 pp.

The main objective of this research is to enhance the processability of poly(lactic acid-co-ethylene terephthalate) copolymer, whose low molecular weight resulted in unsuitable mechanical properties, by blending with commercial poly(ethylene-co-vinyl acetate), EVA, poly(3-hydroxy butyrate), PHB, and poly(butylene succinate), PBS, respectively. Effects of nature of polymer and the blend content on properties of the resulting blends were investigated. The 3 blend systems were prepared in an internal mixer by varying the copolymer content from 0 to 100% by weight. The blends thermal and mechanical properties, and miscibility were then characterized by TGA, DSC and DMA techniques. TGA results indicate that the copolymer/EVA blends show higher thermal stability, compared to those of PHB and PBS counterparts. DSC and DMA results show that the copolymer/EVA blends have 2 T_g s located at temperatures close to those of EVA and copolymer single components, respectively. However, the 2 T_g s are independent on the blend content, reflecting that these are immiscible blends. On the other hand, results on the corresponding blends with PHB and PBS show 2 separated T_g s observed at temperatures that vary with the blend content. The T_g associated with PHB and PBS constituents is observed at higher temperature in blends with higher copolymer content. This indicates a partial miscibility in these 2 blend systems, resulting in much slower crystallization rates of PHB and PBS constituents in the blends compared to those of single component counterparts. Results obtained from DMA characterization indicate that the 3 blend systems have storage modulus comparable to those of commercial EVA, PHB and PBS single components, when the copolymer content is kept lower than 50, 25 and 25 %, respectively. In addition, hydrolytic degradability of the blends was characterized by soaking sample films in a buffer solution pH 7.4 at 60 °C for 16 weeks. The percentage weight loss of samples was then measured as a function of time. The results indicate that only copolymer/PBS blends can retain the hydrolytic degradability comparable to that of the original PBS polymer.

Department : Materials Science

Student's Signature.....

Field of Study : Applied Polymer Science and Textile Technology

Advisor's Signature.....

Academic Year : 2008

Co-Advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างสมบูรณ์เป็นเพราะได้รับคำแนะนำทางวิชาการ ความเอื้อเฟื้อในด้านเครื่องมือ วัสดุดิบและสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความช่วยเหลือและแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิด้านต่างๆเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้ คือ อ.ดร.มณฑนา โอภาประกาศิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลักและ ผศ.ดร.ปกรณ โสภาประกาศิต อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ไขปัญหาและแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์ และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ศิริธน์วี เจียมศิริเลิศ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อ.ดร. กนกทิพย์ บุญเกิดและ ดร. อทิตยธสา เพ็ชรสุข คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำและแนวคิดซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์ รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ได้ประสิทธิ์ประสาทความรู้ต่างๆแก่ผู้วิจัยตลอดมา

นอกจากนี้ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณหน่วยงานต่างๆ และผู้ทรงคุณวุฒิทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมีและการทดสอบ ดังรายนามต่อไปนี้

1. บริษัท ทีพีไอ โพลีน จำกัด (มหาชน) ให้ความอนุเคราะห์พอลิเอทิลีนโคไวน์ลแอซิเตต (ethylene-co-vinyl acetate, EVA)
2. บริษัท Thantawan Industry Public Company Limited ให้ความอนุเคราะห์พอลิบิวทิลีนซักซิเนต (poly butylene succinate, PBS)
3. ภาควิชา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ให้ความอนุเคราะห์เครื่องผสมภายใน (internal mixer)
4. บริษัท Mettler Toledo จำกัด สำหรับความอนุเคราะห์การทดสอบด้วยเครื่อง DSC
5. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ สาขาเทคโนโลยีเซรามิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. สถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสร้างสรรควิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ข้อมูลเบื้องต้น.....	4
2.2 กระบวนการสังเคราะห์โคพอลิเอสเตอร์.....	10
2.3 กลไกการย่อยสลาย.....	11
2.4 พอลิเมอร์ผสม (Polymer blends).....	16
2.5 เอทิลีนโคไวนิลแอซิเตต (Poly(ethylene-co-vinyl acetate), EVA).....	17
2.6 พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (Poly(3-hydroxyvalerate), PHB).....	20
2.7 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate), PBS).....	21
3. วิธีการทดลอง.....	24
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้.....	24
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	26
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ.....	26
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	27
3.5 การดำเนินงานวิจัย.....	27

3.5.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม.....	27
3.5.2 การเตรียมแผ่นฟิล์มขึ้นงาน.....	28
3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติของพอลิเมอร์ผสม.....	30
3.5.3.1 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อน ด้วยเครื่อง TGA.....	30
3.5.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์ม ด้วยเครื่อง DSC.....	30
3.5.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ ด้วยเทคนิค DMA.....	32
3.5.4 การทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิส.....	33
3.5.4.1 ร้อยละของน้ำหนักของสารที่หายไปหลังเกิด การไฮโดรไลซิส.....	34
3.5.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม หลังแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ด้วยเครื่อง FTIR.....	34
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	36
4.1 พอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโคแลกติกแอซิด (PLA-co-PET) กับพอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิเตต (EVA) เทียบกับพอลิเมอร์ผสมทางการค้าของ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) และพอลิแลกติกแอซิด (PLA) กับ.....	36
4.1.1 เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA.....	36
4.1.2 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม จากเทคนิค DSC.....	40
4.1.3 สมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม จากเทคนิค DMA.....	45
4.2 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโคแลกติกแอซิดผสม พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB)และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS).....	51
4.2.1 เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB และ PBS ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA.....	51

4.2.2 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์ม copolymer ผสม PHB และ PBS จากเทคนิค DSC.....	53
4.2.3 สมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB และ PBS จากเทคนิค DMA.....	57
4.3 ความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์ผสม.....	60
4.3.1 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังแช่ใน สารละลายบัฟเฟอร์ที่ 60 องศาเซลเซียส.....	60
4.3.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ผสมหลัง ถูกไฮโดรไลซิสด้วยเทคนิค FTIR.....	62
5. สรุปผลการทดลอง.....	67
รายการอ้างอิง.....	68
ภาคผนวก.....	70
ภาคผนวก ก. DSC thermogram ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค DSC.....	71
ภาคผนวก ข. ข้อมูลดิบจากการทดสอบการถูกไฮโดรไลซิส.....	80
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	89

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของ EVA ที่มีปริมาณไวนิลแอกซิเตตแตกต่างกัน.....	18
ตารางที่ 3.1 สมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของ PLA เกรด 4042D.....	24
ตารางที่ 3.2 สมบัติทางกายภาพของ PET เกรด RAMAPET-N1.....	25
ตารางที่ 3.3 อุณหภูมิที่ใช้สำหรับเตรียมพอลิเมอร์ผสมแต่ละชนิด.....	28
ตารางที่ 3.4 ช่วงอุณหภูมิของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่ใช้ทดสอบด้วยเครื่อง DSC.....	31
ตารางที่ 3.5 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบพอลิเมอร์แต่ละชนิดด้วยเครื่อง DMA.....	33

สารบัญญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) พอลิคาโพรแลกโตน (PCL) พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (PHA) และพอลิแลกติกแอซิด (PLA).....	5
รูปที่ 2.2 กระบวนการเปิดวงของแลกไทด์ได้พอลิแลกไทด์.....	7
รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิต PLA โดยไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์.....	8
รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตและการสลายตัวของ PLA.....	9
รูปที่ 2.5 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET).....	9
รูปที่ 2.6 จำลองกระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น.....	10
รูปที่ 2.7 การเกิดไฮโดรไลซิสของ PLA.....	13
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของโคพอลิเมอรระหว่างเอทิลีนเทเรฟทาเลต กับแลกติกแอซิด.....	13
รูปที่ 2.9 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิดเตต (EVA).....	18
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของพอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB).....	21
รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS).....	21
รูปที่ 2.12 แหล่งสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิต Bionolle.....	22
รูปที่ 3.1 ลักษณะพอลิเมอรัที่ได้หลังทำการผสมโดยการหลอมให้ความร้อน.....	28
รูปที่ 3.2 เครื่อง compression molding และ แผ่น plate ที่ใช้เตรียมฟิล์ม.....	29
รูปที่ 3.3 เครื่อง Thermo Gravimetric Analysis (TGA) และ Alumina crucible.....	30
รูปที่ 3.4 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC).....	32
รูปที่ 3.5 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) และ ลักษณะหวัจับขึ้นงานแบบ tension.....	32
รูปที่ 3.6 ลักษณะของการทดสอบการไฮโดรไลซิสแผ่นฟิล์มตัวอย่าง.....	34
รูปที่ 3.7 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR).....	35
รูปที่ 4.1 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอรัทางการค้าได้แก่ PET, EVA และ PLA เปรียบเทียบกับ copolymer.....	37
รูปที่ 4.2 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอรัผสมระหว่าง copolymer กับ EVA ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100.....	37

รูปที่ 4.3 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA ที่ปริมาณ PET เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100	39
รูปที่ 4.4 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EVA ที่ปริมาณ PLA เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100.....	39
รูปที่ 4.5 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100.....	41
รูปที่ 4.6 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA ที่ปริมาณ PET เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100.....	42
รูปที่ 4.7 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EVA ที่ปริมาณ PLA เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100.....	44
รูปที่ 4.8 tan delta และ storage modulus เทียบกับอุณหภูมิของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA ที่ความถี่ 1 Hz ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 0, 25, 50 และ 75.....	46
รูปที่ 4.9 tan delta และ storage modulus เทียบกับอุณหภูมิของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA ที่ความถี่ 1 Hz ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 0, 25, 50 และ 75.....	48
รูปที่ 4.10 tan delta และ storage modulus เทียบกับอุณหภูมิของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EVA ที่ความถี่ 1 Hz ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 0, 25, 50 และ 75.....	50
รูปที่ 4.11 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100.....	52
รูปที่ 4.12 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50 และ 100.....	52

รูปที่ 4.13 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100.....	55
รูปที่ 4.14 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50 และ 100.....	56
รูปที่ 4.15 tan delta และ storage modulus เทียบกับอุณหภูมิของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ความถี่ 1 Hz ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 0, 25 และ 50.....	58
รูปที่ 4.16 tan delta และ storage modulus เทียบกับอุณหภูมิของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ความถี่ 1 Hz ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 0, 25 และ 50.....	59
รูปที่ 4.17 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือเทียบกับเวลาที่ทดสอบความสามารถ ในการถูกไฮโดรไลซิสของ EVA, PLA, copolymer บริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ copolymer และ PLA โดยมีสัดส่วน EVA ร้อยละ 50.....	60
รูปที่ 4.18 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือเทียบกับเวลาที่ทดสอบความสามารถ ในการถูกไฮโดรไลซิสของ PHB , PBS, copolymer บริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA, PHB และ PBS โดยมีสัดส่วน copolymer ร้อยละ 50.....	61
รูปที่ 4.19 FT-IR สเปกตรัมของ PLA, EVA และ copolymer บริสุทธิ์ เปรียบเทียบกับ copolymer ผสม EVA ที่ปริมาณร้อยละ 50 ที่ก่อนและหลังทำไฮโดรไลซิส.....	62
รูปที่ 4.20 FT-IR สเปกตรัมของ PHB และ copolymer บริสุทธิ์ เปรียบเทียบกับ copolymer ผสม PHB ที่ปริมาณร้อยละ 50 ที่ก่อนและหลังทำไฮโดรไลซิส.....	64
รูปที่ 4.21 FT-IR สเปกตรัมของ PBS และ copolymer บริสุทธิ์ เปรียบเทียบกับ copolymer ผสม PBS ที่ปริมาณร้อยละ 50 ที่ก่อนและหลังทำไฮโดรไลซิส.....	65

บทที่ 1

บทนำ

พลาสติกนับว่าเป็นวัสดุที่มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากน้ำหนักเบา ราคาถูก ทนความชื้น และสามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์รูปร่างต่างๆได้ง่าย การใช้พลาสติกทั่วโลกมีอัตราการเติบโตที่สูงมาก โดยพลาสติกมากกว่าร้อยละ 99 ผลิตจากแหล่งวัตถุดิบปิโตรเลียม เช่น น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ แนนธา และถ่านหิน ที่ไม่สามารถเกิดทดแทนใหม่ได้ทันตามความต้องการ ซึ่งแหล่งวัตถุดิบดังกล่าวถูกใช้เป็นที่แหล่งพลังงานและเป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิต อีกทั้งผลิตภัณฑ์พลาสติกส่วนใหญ่ออกแบบมาสำหรับการใช้งานครั้งเดียว จึงก่อให้เกิดปัญหาขยะพลาสติกสะสมจำนวนมากที่รอการกำจัดด้วยกระบวนการที่มีประสิทธิภาพ ผลกระทบจากการใช้พลาสติกเหล่านี้เป็นแรงผลักดันในการพัฒนาพอลิเมอร์จากแหล่งวัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ (renewable resources) ได้แก่ พืชผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันฝรั่ง มันสำปะหลัง อ้อย หัวบีท ข้าวสาลี ข้าวไรย์ ปาล์ม เป็นต้น และที่สังเคราะห์ได้จากสัตว์ เช่น ไคติน ไคโตซาน รวมถึงการพัฒนาพลาสติกชนิดที่สามารถย่อยสลายได้หลังการใช้งาน เพื่อแก้ปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบในอนาคตอันใกล้และช่วยบรรเทาปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากขยะพลาสติก

ปัจจุบันพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ได้รับความนิยม ได้แก่ พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน ซึ่งอาจมีปริมาณแป้งเป็นองค์ประกอบตั้งแต่ร้อยละ 10 จนถึงมากกว่าร้อยละ 90 ทั้งนี้วัสดุในกลุ่มนี้จะสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ดีขึ้น และทิ้งสารตกค้าง (recalcitrant residues) ปริมาณน้อยลงเมื่อมีปริมาณแป้งมากขึ้น และจำเป็นต้องมีมากกว่าร้อยละ 60 อย่างไรก็ตาม พลาสติกที่มีปริมาณแป้งเป็นองค์ประกอบในสัดส่วนที่สูงมักเปราะและแตกหักง่าย จำเป็นต้องใช้สารเติมแต่ง เช่น กลีเซอรอล ซอลบิทอล ไตรเอทิลซีเตรท พอลิเอทิลีนไกลคอล และ พอลิโพรพิลีนไกลคอล เพื่อช่วยลดความเปราะ และเพิ่มความยืดหยุ่น

นอกจากพลาสติกย่อยสลายได้ในกลุ่มของพอลิเมอร์ที่ผสมกับแป้งแล้ว แอลิฟาติกพอลิเอสเตอร์กำลังได้รับความนิยม โดยเฉพาะพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) พอลิคาโพรแลกโตน (PCL) พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (PHA) และพอลิแลคติกแอซิด (PLA) เนื่องจากสายโซ่ประกอบด้วยพันธะเอสเตอร์ที่สามารถแตกออกได้ง่ายด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งเมื่อพิจารณาการตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์ดังกล่าวพบว่า

- PCL ผลิตจากสารตั้งต้นที่ได้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

- PBS เตรียมได้จาก 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butane diol, BDO) และกรดซัคซินิก แม้ว่ากรดซัคซินิกจะสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักพืชผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล แต่นับว่ายังเป็นส่วนน้อยเมื่อเทียบกับสัดส่วนที่เตรียมได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี
- PLA สังเคราะห์ได้จากแลกติกแอซิดมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นผลผลิตจากกระบวนการหมักวัสดุธรรมชาติจำพวกแป้งและน้ำตาลด้วยจุลินทรีย์
- PHA จัดเป็นไบโอพอลิเมอร์ที่กระบวนการสังเคราะห์ทั้งหมดเกิดขึ้นในจุลินทรีย์

จากการพิจารณาแหล่งที่มาของวัตถุดิบอาจกล่าวได้ว่าทั้ง PLA และ PHA เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ แต่ด้วยข้อจำกัดด้านราคาของ PHA ทำให้ปัจจุบัน PLA กำลังได้รับความสนใจมากกว่า เนื่องจากสามารถผลิตจากวัสดุที่เกิดทดแทนใหม่ได้และยังสามารถย่อยสลายได้อีกด้วย

ถึงแม้ว่าแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์จะมีข้อดีในเรื่องความสามารถในการย่อยสลายได้ แต่ด้วยข้อด้อยทั้งในเรื่องสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ต่ำเมื่อเทียบกับแอโรมาติกพอลิเอสเทอร์ ดังนั้นพอลิเอสเทอร์ทางการค้าส่วนใหญ่จึงอยู่ในกลุ่มแอโรมาติกพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) ที่นิยมใช้ทำบรรจุภัณฑ์อาหารและเครื่องดื่ม และใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ พอลิบิวทิลีนเทเรฟทาเลต (PBT) ใช้ทำอุปกรณ์รถยนต์ เครื่องใช้อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามข้อจำกัดทางด้านโครงสร้างเคมีทำให้แอโรมาติกพอลิเอสเทอร์ไม่สามารถย่อยสลายได้ ดังนั้นแนวคิดที่จะผนวกข้อดีของแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์กับแอโรมาติกพอลิเอสเทอร์เข้าด้วยกันจึงเป็นสิ่งจูงใจให้เกิดงานวิจัยมากมาย ที่ทำการสังเคราะห์โคพอลิเอสเทอร์จากสารตั้งต้นของเอสเทอร์ทั้งสองชนิด เช่น โคพอลิเมอร์ของเอทิลีนเทเรฟทาเลต กับแลกติกแอซิด เอทิลีนแอดิเปต หรือคาโปแลกโตน ซึ่งพบว่าโคพอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ดี อีกทั้งยังสามารถย่อยสลายได้อีกด้วย

ด้วยแนวคิดนี้เองกลุ่มวิจัยนี้จึงสนใจสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโคแลกติกแอซิด (PET-co-PLA) จาก ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) เอทิลีนไกลคอล (EG) และแลกติกแอซิด ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น ซึ่งจากงานวิจัยในเบื้องต้นพบว่ากระบวนการพอลิเมอไรเซชันดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ ดังนั้นประสิทธิภาพการกำจัดผลิตภัณฑ์พลอยได้และปริมาณที่เหลืออยู่ส่งผลอย่างมากต่อการดำเนินไปทางขวาของปฏิกิริยา นอกจากนี้โดยทั่วไปพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จะสูงเมื่อขอบเขตของปฏิกิริยา (P) ใกล้เคียงมากที่สุด ซึ่งจะเกิดได้ก็ต่อเมื่อใช้ระยะเวลาการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่นานพอและอุณหภูมิที่สูง ด้วยข้อจำกัดเหล่านี้ทำให้โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยกลุ่มวิจัยนี้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ทางการค้าชนิดอื่นๆ ทำให้

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เปราะ ข้นรูปยาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาความเป็นไปได้ในการแก้ปัญหาดังกล่าวด้วยการผสมโคพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์ทางการค้าชนิดอื่น ได้แก่ พอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิเตต (EVA) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงคล้ายยาง นิยมใช้ทำพื้นรองเท้าทั้งรองเท้ากีฬาและรองเท้าแตะ วัสดุดูดซับเสียงและงานฟิล์มที่ต้องการความเหนียว ยืดหยุ่นสูง เช่น ถูอาหารแช่แข็ง เป็นต้น พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ นิยมใช้ทำภาชนะบรรจุอาหาร ถูพลาสติก ชิ้นส่วนรถยนต์ พลาสติกคลุมดิน และอุปกรณ์ทางการแพทย์ ฯลฯ โดยทำการศึกษถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว รวมถึงอิทธิพลของชนิดและปริมาณของพอลิเมอร์ผสมต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและความสามารถในการถูกไฮโดรไลส์ด้วยน้ำ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ข้อมูลเบื้องต้น

ปัจจุบันพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่ง และเป็นแนวทางหลักแนวทางหนึ่งในการพัฒนาวัสดุสำหรับการใช้งานเพื่ออนุรักษ์สิ่งแวดล้อม กลุ่มอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จึงตื่นตัวในการคิดค้นหาวัตถุดิบหรือพอลิเมอร์ตัวใหม่ เพื่อพัฒนาพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพและให้มีคุณสมบัติในการใช้งานได้ดีเทียบเท่ากับพลาสติกดั้งเดิมที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และสามารถทดแทนการใช้งานที่มีอยู่

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเริ่มต้นจากพืชผลทางการเกษตรถูกเปลี่ยนไปเป็นน้ำตาลซึ่งเป็นวัตถุดิบในการผลิตมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ตามลำดับ จากนั้นพอลิเมอร์ที่ได้จะผ่านการปรับปรุงสมบัติและขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์สำหรับการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ เมื่อหมดอายุการใช้งานหรือไม่เป็นที่ต้องการแล้วการนำไปทิ้งในสภาวะที่เหมาะสม จะทำให้พลาสติกเหล่านี้ถูกย่อยสลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมวลชีวภาพซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช

ประเภทของพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ [1]

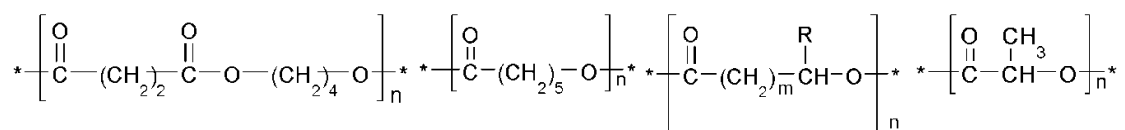
- พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน (starch-based plastics) โดยอาจมีปริมาณแป้งเป็นองค์ประกอบตั้งแต่ร้อยละ 10 จนถึงมากกว่าร้อยละ 90 แต่พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ต้องมีปริมาณแป้งเป็นองค์ประกอบมากกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป โดยที่ปริมาณแป้งยิ่งมากขึ้นส่งผลให้พลาสติกสามารถถูกย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้ดีขึ้น และทิ้งสารตกค้าง (recalcitrant residues) ปริมาณน้อยลง พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐานส่วนใหญ่มักผสมกับพอลิเมอร์ที่มีสมรรถนะสูง (high-performance polymers) (เช่น พอลิเอสเตอร์แบบสายโซ่ตรง และ PVA) เพื่อให้ได้วัสดุที่มีสมบัติเฉพาะ และเหมาะสมในการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐานสามารถจำแนกได้หลายประเภท ได้แก่ แป้งที่มีสมบัติเทอร์โมพลาสติก (TPS) แป้งผสมพอลิเอสเตอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรง เช่น PLA, PCL, PBS, Poly(butylenes succinate adipate) (PBSA) และแป้งผสม PVA เป็นต้น
- พลาสติกในกลุ่มพอลิเอสเตอร์ ได้แก่ พอลิเอสเตอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรง ที่มีกรดแลคติกหรือแลกไทด์เป็นมอนอเมอร์ กลุ่มพอลิเอสเตอร์แบบสายโซ่ตรงซึ่งผลิตได้ทางธรรมชาติโดยแบคทีเรีย พอลิเอสเตอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีคาร์โบรแลกไทน (CL) เป็นมอนอเมอร์

พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงเตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,4-บิวเทนไดออล (BDO) และกรดซัคซินิก พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีวงแหวนแอโรมาติกในโครงสร้าง เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,4-บิวเทนไดออล (BDO) และกรดเทเรฟทาเลก (TPA) หรือไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) พอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีวงแหวนแอโรมาติกในโครงสร้างเตรียมจากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ 1,3-โพรเพนไดออล (PDO) และกรดเทเรฟทาเลก (TPA) หรือไดเมทิลเทเรฟทาเลต (DMT) พอลิเอสเทอร์ที่มีโครงสร้างทั้งแบบสายโซ่ตรงและวงแหวนแอโรมาติกในสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น PBAT และ PET ที่ถูกดัดแปรโครงสร้างให้มีองค์ประกอบที่สามารถย่อยสลายได้

- พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ประเภทอื่น ได้แก่ พอลิเอไมด์ (PAs) พอลิยูรีเทน (PURs)

พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ด้วยแสง พลาสติกที่มีการเติมสารเติมแต่งเพื่อให้สามารถย่อยสลายได้

ในงานวิจัยนี้สนใจพลาสติกย่อยสลายได้ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ ซึ่งจัดเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้เนื่องจากประกอบด้วยพันธะเอสเทอร์อยู่ในสายโซ่เป็นจำนวนมาก โดยพันธะนี้มีความแข็งแรงน้อย สามารถแตกตัวได้ง่ายโดยทำปฏิกิริยากับน้ำ (hydrolysis) ดังนั้นจึงสามารถย่อยสลายเป็นสารโมเลกุลเล็กลงได้ ซึ่งพอลิเอสเทอร์แบ่งออกเป็น 2 ประเภทตามส่วนประกอบของสายโซ่ได้แก่ แอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ และแอโรมาติกพอลิเอสเทอร์ ซึ่งพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์ประเภทแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ เพราะสายโซ่มีความเหมาะสมต่อการสลายพันธะดีกว่า แอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ที่กำลังได้รับความสนใจสามารถจำแนกได้เป็น 4 ชนิด คือ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต [polybutylene succinate, (PBS)] พอล리카โปรแลกโตน [polycaprolactone, (PCL)] พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต [poly(3-hydroxybutyrate), (PHB)] และพอลิแลคติกแอซิด [polylactic acid, (PLA)] ซึ่ง PHB เป็นพอลิเมอร์หลักในกลุ่ม PHAs มีข้อดีโดยตรงที่มีความเปราะสูง และจุดหลอมเหลวใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่เกิดการเสียดสภาพ ส่วน PCL มอนอเมอร์ต้องสังเคราะห์จากสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และยังไม่นิยมนำมาใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์เนื่องจากมีราคาสูงและมีจุดหลอมเหลวต่ำ ทำให้ไม่เหมาะต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่ PBS เตรียมได้จาก 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butane diol, BDO) และกรดซัคซินิก โดยที่กรดซัคซินิกสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักที่ส่งผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล แต่นับว่ายังเป็นส่วนน้อยเมื่อเทียบกับสัดส่วนที่เตรียมได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) พอล리카โปรแลกโตน (PCL) พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (PHA) และพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ตามลำดับ

ในส่วนของพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic Acid) หรือพอลิแลคไทด์ (Polylactide) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในประเภทพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพในกลุ่มพอลิเอสเตอร์สำหรับการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ทางการค้าอย่างแพร่หลาย เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถเตรียมได้จากแหล่งวัตถุดิบที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้และยังสามารถย่อยสลายได้อีกด้วย

โดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกโดยนักวิจัยของบริษัท Dupont ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้แก่ W.H. Carothers ในปี 1932 [2] โดยการให้ความร้อนแก่กรดแลคติกภายใต้สุญญากาศ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น PLA น้ำหนักโมเลกุลต่ำ หลังจากนั้นได้มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง แต่เนื่องจากราคาที่สูงทำให้การนำไปใช้งานมุ่งเน้นไปทางด้านการแพทย์ และเภสัชกรรม บริษัท Cargill, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา เป็นหนึ่งในบริษัทผู้ผลิต PLA โดยในปี 1987 ได้เริ่มทำการวิจัยเพื่อผลิตกรดแลคติก แลคไทด์ และ PLA โดยในปี 1992 ได้เริ่มการผลิตในระดับโรงงานต้นแบบ จากนั้น ในปี 1997 ได้ร่วมลงทุนกับบริษัท Dow Chemical Company, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา แล้วสร้างบริษัท Cargill Dow LLC ขึ้นมา เพื่อทำการพัฒนาเทคโนโลยี และผลิตภัณฑ์ PLA เพื่อการค้าอย่างเต็มรูปแบบ และในปี 2001 ได้ส่งผลิตภัณฑ์ที่มีชื่อทางการค้าว่า NatureWorks® ออกมาสู่ตลาด ซึ่งมีกระบวนการผลิตที่เกี่ยวข้องดังนี้

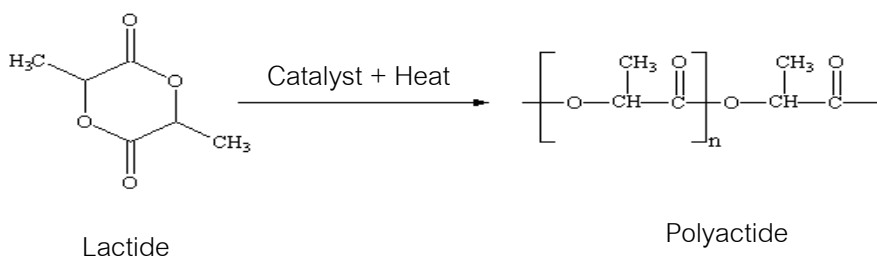
1. การหมัก [3]

- การเตรียมน้ำตาลโดยการนำพืชไปบดหรือมิให้ละเอียดเป็นแป้ง แล้วนำแป้งไปย่อยได้เป็นน้ำตาลโดยกระบวนการไฮโดรไลซิสที่มีเอนไซม์หรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- การเตรียมกรดแลคติก: นำน้ำตาลไปหมักโดยใช้แบคทีเรียตระกูล Homolactic Lactobacteriaceae (เช่น *Lactobacillus amylophilus* *Lactobacillus amylophorus* *Lactobacillus bulgaricum* และ *Lactobacillus delbrueckii*) ซึ่งกรดแลคติกถูกผลิตจากไพรูเวต (pyruvate) โดยเอนไซม์ lactate dehydrogenase ภายใต้สภาวะที่จำกัดก๊าซออกซิเจน

2. การพอลิเมอไรเซชัน

PLA สามารถเตรียมได้จาก 2 ปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ

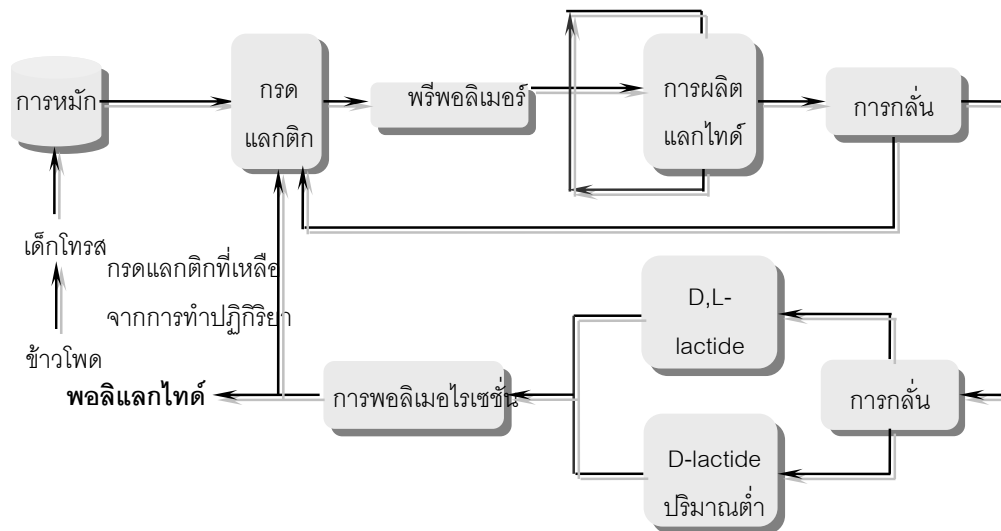
- การควบแน่น (polycondensation): มอนอเมอร์ ได้แก่ กรดแลคติก ซึ่งเกิดปฏิกิริยากันแล้วเชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวของพอลิแลคติกแอซิด
- การเปิดวง (ring opening polymerization): มอนอเมอร์ ได้แก่ แลคไทด์ ซึ่งมีโครงสร้างแบบวงแหวนที่ได้จากปฏิกิริยาการรวมตัวของกรดแลคติก 2 โมเลกุล จากนั้นวงแหวนแลคไทด์เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแล้วเชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวพอลิแลคไทด์ โดยมีสารประกอบดีบุก เช่น ทินออกโทเอต (tin(II) octoate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.2 กระบวนการเปิดวงของแลคไทด์ได้พอลิแลคไทด์[4]

เนื่องจากกระบวนการควบแน่นเป็นปฏิกิริยาที่มีสมดุล (equilibrium reaction) ซึ่งการกำจัดน้ำที่ได้ระหว่างการสังเคราะห์เป็นสายโซ่ยาวพอลิเมอร์ออกให้หมดจึงเป็นเรื่องยาก จึงส่งผลต่อข้อจำกัดของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

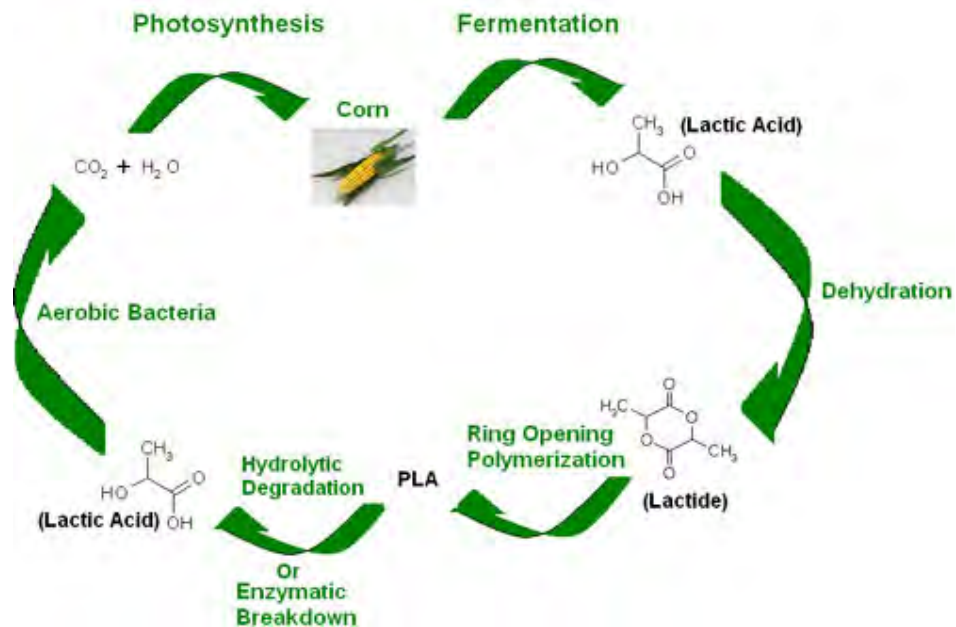
ดังนั้นในปัจจุบันการผลิต PLA โดยส่วนมากแล้วจะเตรียมจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันโดยการเปิดวง โดยเริ่มจากปฏิกิริยาการควบแน่นแบบต่อเนื่องของกรดแลคติกเพื่อผลิตพรีพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (low MW PLA prepolymer) จากนั้นพรีพอลิเมอร์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแลคไทด์โดยการเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบดีบุก (tin catalysis) ซึ่งจะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นภายใต้สุญญากาศ และจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันจากการเปิดวงโดยการเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบดีบุก (ได้แก่ ทินออกไซด์) จะได้ PLA โมเลกุลสูงเป็นผลิตภัณฑ์ และจากการควบคุมกระบวนการพอลิเมอไรเซชันจากการเปิดวง จึงสามารถผลิต PLLA ซึ่งได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ L-lactide บริสุทธิ์ โดย PLLA จะมีสมบัติเชิงกายภาพและเชิงกลที่ดีกว่า PLA ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ D- และ L-lactide และเนื่องจากไม่มีการใช้สารละลายอินทรีย์ กระบวนการนี้จึงมีต้นทุนการผลิตต่ำ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแล้วแลคไทด์ที่เหลือจะถูกกลั่นออกมาภายใต้สุญญากาศและนำกลับไปใช้ได้



รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิต PLA โดยไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ [5]

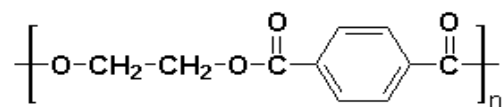
สมบัติทั่วไปของ PLA จะมีลักษณะใส มีความแวววาวสูง และมีสมบัติทางกลที่ดีสามารถนำไปใช้งานได้เช่นเดียวกับพอลิเมอร์พื้นฐานทั่วไปที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก นอกจากนี้ยังสามารถกักกลิ่นและรสชาติได้ดี มีความต้านทานต่อน้ำมันและไขมันสูง ในขณะที่ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี มีความคงทนต่อการกระแทก (impact strength) ต่ำ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ PVC ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งพลาสติก และมีสมบัติทางความร้อนคือจุดเปลี่ยนสถานะภาพแก้วและจุดอ่อนตัว (T_g , HDT) ค่อนข้างต่ำซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งาน และเนื่องจากเป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐาน ตกผลึกช้า จึงมีความใสและเปราะ และมีความไวต่อสารเติมแต่งต่างๆ อีกด้วย ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติทางกล ภายภาพ เคมี และความร้อนให้พลาสติกดังกล่าวมีสมบัติที่ใกล้เคียงกับพลาสติกที่ใช้ทั่วไป หรือดีกว่า โดยเฉพาะพวกพอลิเอทิลีน เป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่ง เพราะนอกจากเพื่อนำไปใช้แทนที่พลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ในการใช้งานทั่วไปแล้ว ยังนำไปใช้แทนที่ในงานเฉพาะทางที่ต้องการวัสดุสมรรถภาพสูงอีกด้วย เช่น ยานยนต์ อิเล็กทรอนิกส์ ก่อสร้าง เป็นต้น การปรับปรุงสมบัติดังกล่าวทำได้โดยทั้งการนำไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นและการต่อสายโซ่กับกับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดีกว่า สำหรับการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ PLA สามารถย่อยสลายได้ดีในโรงหมักขยะอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสขึ้นไป แต่จะไม่ย่อยสลายทันทีที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิ T_g ใกล้เคียง 60 องศาเซลเซียส โดยขั้นตอนแรก PLA จะถูกย่อยสลายไปเป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้ และ

กรดแลกติกโดยการไฮโดรไลซิสซึ่งเกิดขึ้นภายใน 2 สัปดาห์ สารประกอบและกรดแลกติกที่ได้จะถูกย่อยต่อไปโดยจุลินทรีย์ชนิดต่างๆโดยการ metabolisation อย่างรวดเร็วไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมวลชีวภาพ



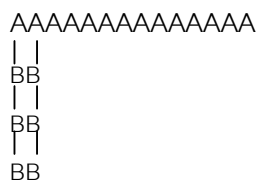
รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตและการสลายตัวของ PLA [6]

ในส่วนของแอมิติกพอลิเอสเทอร์ จะต้องทำการปรับปรุงโครงสร้างให้เหมาะสมขึ้น โดยอาจต่อสายโซ่กับแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ ให้เป็นโคพอลิเมอร์ (แอลิฟาติก-แอมิติก โคพอลิเอสเทอร์) ก่อนจึงจะสามารถย่อยสลายได้ ซึ่งแอมิติกพอลิเอสเทอร์ประกอบด้วยวงแหวนเบนซีน ทำให้มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ดี จึงมีการนำพอลิเมอร์ชนิดดังกล่าวมาใช้งานอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) ที่นิยมนำมาใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์อาหารและเครื่องดื่ม อีกทั้งในอุตสาหกรรมสิ่งทออย่างแพร่หลาย



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET)

1. โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (Random Copolymer) มีการเรียงตัวแบบสุ่มหรือไม่มีระเบียบ เช่น ABAABABBAABB
2. โคพอลิเมอร์แบบสลับ (Alternating Copolymer) มีการเรียงตัวแบบสลับไปมาได้แก่ ABABABABABAB
3. โคพอลิเมอร์แบบช่วง (Block Copolymer) มีการเรียงตัวเป็นช่วงยาว ๆ (block) เช่น AAAAA-BBBBB-AAAAA
4. โคพอลิเมอร์แบบกราฟท์ (Graft Copolymer) มีกิ่งก้านของมอนอเมอร์อีกชนิด เช่น



2.3 กลไกการย่อยสลาย

1. การย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation) การย่อยสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพลาสติกหรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง แตกหักง่ายภายใต้รังสี (UV) เช่น หมู่คีโตน (Ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสิต หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มีดี หรือแม้กระทั่งชั้นพลาสติกที่มีการด้วยหมึกที่หนาบบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกจะไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง

2. การย่อยสลายทางกล (Mechanical Degradation) โดยการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติก ทำให้ชิ้นส่วนพลาสติกแตกออกเป็นชิ้น ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไปในการทำให้พลาสติกแตกเป็นชิ้นเล็กๆ

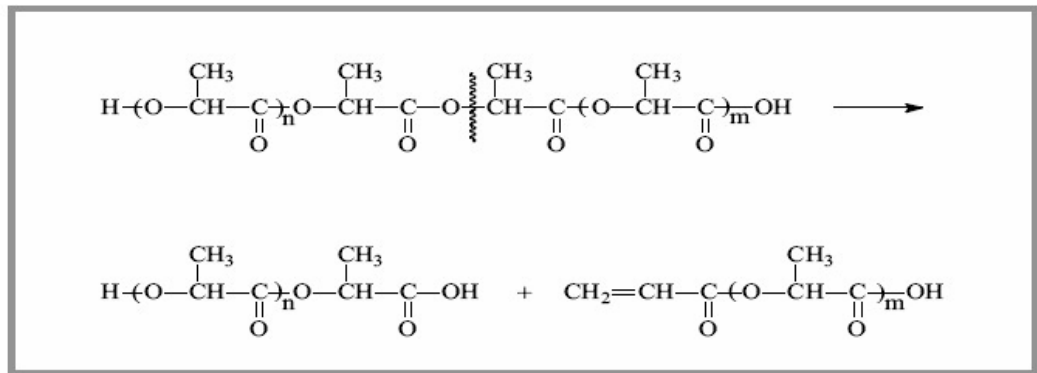
3. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative Degradation) การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจน และความชื้น แสงยูวี หรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide, ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติม สารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (stabilizing additive) แสงและความชื้นจะทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ RO และ OH) ที่ไม่เสถียรและเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกล

อย่างรวดเร็ว แต่ด้วยเทคโนโลยีการผลิตที่ได้รับการวิจัยและพัฒนาขึ้นในปัจจุบันทำให้พอลิเอเลฟินเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนได้เร็วขึ้นภายในช่วงเวลาที่กำหนด โดยการเติมสารเติมแต่งที่เป็นเกลือของโลหะทรานสิชัน ซึ่งทำหน้าที่คะตะลิสต์เร่งการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) เป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลรวดเร็วยิ่งขึ้น

4. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytic Degradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิแอนไฮดริด พอลิคาร์บอนเนต และพอลิยูรีเทน ผ่านปฏิกิริยาก่อให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้คะตะลิสต์ (Catalytic hydrolysis) และไม่ได้ใช้คะตะลิสต์ (Non-Catalytic Hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกยังแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (External Catalytic Degradation) และแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (Internal catalytic degradation) โดยคะตะลิสต์จากภายนอกมี 2 ชนิด คือ คะตะลิสต์ที่เป็นเอนไซม์ต่างๆ (Enzyme) เช่น Depolymerase lipase esterase และ glycohydrolase ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และคะตะลิสต์ที่ไม่ใช่เอนไซม์ (Non-enzyme) เช่น โลหะแอลคาไลด์ (alkaline metal) เบส (base) และกรด (acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นใช้หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl Group) ของหมู่เอสเทอร์หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

5. การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายพอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ทั้งแบบใช้ endo-enzyme หรือ เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ exo-enzyme หรือ เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะที่ละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนนี้สุดท้าย (ultimate biodegradation) คือ พลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (Mineralization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ เกลือแร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass)

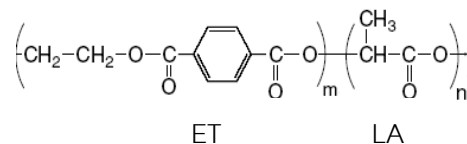
สำหรับการย่อยสลายของโคพอลิเอสเทอร์ที่โครงสร้างประกอบด้วยแอลิฟาติกเอสเทอร์ที่เชื่อมต่อกับส่วนของแอโรมาติกเอสเทอร์ เกิดขึ้นโดยการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยจะเกิดกับตำแหน่งแอลิฟาติกเอสเทอร์ เนื่องจากสายโซ่มีความเหมาะสมต่อการถูกไฮโดรไลซิสได้ดีกว่าแอโรมาติกเอสเทอร์ สำหรับในงานวิจัยนี้คือส่วนของ PLA ซึ่งจะมีกลไกการเกิดการไฮโดรไลซิสดังรูป



รูปที่ 2.7 การเกิดไฮโดรไลซิสของ PLA

ดังนั้นความสามารถในการย่อยสลายของโคพอลิเอสเทอร์ของแอลิฟาติก-แอโรมาติกโคพอลิเอสเทอร์ จึงขึ้นกับสัดส่วนระหว่างแอลิฟาติกและแอโรมาติกในสายโซ่ โดยพบว่าในงานวิจัยที่ผ่านมาได้สังเคราะห์และศึกษาผลของโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ดังกล่าว เช่น

Grzebieniak [9] ได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของความยาวของหน่วยซ้ำของเอทิลีนเทเรฟทาเลต (ET) และแลกติกแอซิด (LA) ในสายโซ่ของโคพอลิเมอร์ระหว่างเอทิลีนเทเรฟทาเลต [ethylene terephthalate, (ET)] กับแลกติกแอซิด [lactic acid, (LA)] โดยทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากวิธีที่ต่างกัน 3 วิธี ได้แก่ วิธีพอลิคอนเดนส์เซชันของ PET กับ LA วิธีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ PET กับ LL และวิธีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ PET กับ PLA ซึ่งทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีความยาวของ ET และ LA ในสายโซ่ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของโคพอลิเมอร์ระหว่างเอทิลีนเทเรฟทาเลต กับแลกติกแอซิด

พบว่าเมื่อความยาว ET และ LA ในสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้นจะมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการละลายในสารละลายคลอโรฟอร์มที่ลดลงส่วนค่าอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์จะเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ได้ทั้งแบบสุ่มซึ่งความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสจะเพิ่มตามความยาวของ LA ในสายโซ่ และแบบบล็อกโคพอลิเมอร์ ซึ่งความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสจะมีผลโดยตรงจากความสามารถในการเกิดผลึกของพอลิเมอร์

ต่อมา Grzebieniak และคณะ [10] ได้ประมาณความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสและการสลายตัวทางชีวภาพของเอทิลีนเทเรฟทาเลตและแลกติกแอซิดโคพอลิเมอร์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นจากมอนอเมอร์ 3 สูตร โดยแต่ละสูตรใช้ปริมาณของแลกติกแอซิดร้อยละ 8.5 - 14 โดยน้ำหนัก พบความยาวหน่วยซ้ำของ LA ในสายโซ่เฉลี่ยใกล้เคียงกันที่ประมาณ 1.1 ซึ่งเชื่อมต่อกับ ET ที่มีความยาวของหน่วยซ้ำเฉลี่ยตั้งแต่ 3.0 - 3.4 ซึ่งความยาวของ ET ในสายโซ่ที่ต่างกันมีผลต่อสมบัติทางความร้อนคือค่า T_g และ T_m โดยค่าจะยิ่งสูงขึ้นเมื่อความยาวของหน่วยซ้ำของ ET ในสายโซ่เพิ่มขึ้น จากการทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสโดยติดตามค่าความหนืดและน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับเวลา พบว่าโคพอลิเมอร์ที่มีความยาวของหน่วยซ้ำของ ET สั้นที่สุด (3.0) มีค่าร้อยละน้ำหนักที่หายไปและมีการเปลี่ยนแปลงความหนืดมากที่สุดแสดงว่าถูกไฮโดรไลซิสได้ดีที่สุด โดยเมื่อตรวจสอบโครงสร้างของชิ้นตัวอย่างหลังจากถูกไฮโดรไลซิสด้วย $^1\text{H-NMR}$ ยืนยันได้ว่าการแตกออกของพันธะเอสเทอร์เกิดที่ตำแหน่งของ LA ที่เชื่อมกับ ET เพราะปริมาณแอล-แลกติกแอซิดที่เหลืออยู่มีเพียงเล็กน้อยหรือแทบจะไม่พบเลย และน้ำหนักของสารที่หายไปจะสัมพันธ์กับปริมาณ LA ในสายโซ่ที่ลดลง และผลของการย่อยสลายทางชีวภาพจากการเปรียบเทียบความหนืดที่เปลี่ยนแปลงที่ก่อนและหลังฝังดิน สรุปได้ว่าโคพอลิเมอร์ที่มีความยาวของหน่วยซ้ำของ ET ในสายโซ่สั้นสุด (3.05) จะมีการเปลี่ยนแปลงของความหนืดมากที่สุด นอกจากนี้การวัดความหนาและการตรวจสอบพื้นผิวของโคพอลิเมอร์ที่ผ่านการย่อยสลายด้วยกล้องสเตอริโอสโคปฟิค ยังแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ผิวหน้าโดยมีความขรุขระมากขึ้นและความหนาเพิ่มขึ้นร้อยละ 150 - 450 ซึ่งเกิดจากการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ แสดงว่าพอลิเมอร์สูตรดังกล่าวเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ดีที่สุด

Olewnik และคณะ [11] สังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโคแลกติกแอซิด (PET-PLLA) จากแอล-แลกติกแอซิดโอลิโกเมอร์ (OLLA) และ บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลีนเทเรฟทาเลต (BHET) ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PET โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ BHET ต่อ OLLA ที่ 80:20 (สูตรที่1) 70:30 (สูตรที่2) 60:40 (สูตรที่3) และ 50:50 (สูตรที่4) ตามลำดับ จากการตรวจสอบ

ปริมาณการกระจายตัว และความยาวของแลกติกแอซิดและเอทิลีนเทเรฟทาเลตในสายโซ่โคพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่า เมื่อปริมาณ OLLA ยิ่งเพิ่มขึ้น ค่าการกระจายตัวแบบสุ่มจะยิ่งลดลง ส่วนสูตรที่มีปริมาณ BHET สูงสุด (สูตรที่ 1) พบว่าจะได้ PET-PLLA ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบสุ่มและมีความยาวของหน่วยซ้ำของหมู่เอทิลีนเทเรฟทาเลต (ET) ในสายโซ่มากที่สุด ซึ่งเมื่อตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของ PET-PLLA พบว่าอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) สัมพันธ์กับความยาวของหน่วยซ้ำของ ET โดยสูตรที่ 1 และ 2 ซึ่งมีค่าความยาวของหน่วยซ้ำของ ET เป็น 10.31 และ 9.09 เกิด T_m ที่ 215 องศาเซลเซียส และ 211 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วน PET-PLLA สูตรที่ 3 และ 4 จะไม่พบอุณหภูมิหลอมเหลว ซึ่งคณะวิจัยได้อ้างอิงจากงานวิจัยอื่นว่า พฤติกรรมการเกิดผลึกที่ต่างกันของโคพอลิเมอร์นี้จะส่งผลโดยตรงต่อการสลายตัวได้ทางชีวภาพของโคพอลิเมอร์ที่ต่างกันด้วย

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบนอกจากโครงสร้างทางเคมี เช่น หมู่ฟังก์ชัน ความสมดุลของหมู่ที่ชอบน้ำและไม่ชอบน้ำแล้ว กระบวนการที่ใช้ในสังเคราะห์ที่แตกต่างกันซึ่งทำให้ได้โคพอลิเอสเทอร์ที่มีการจัดเรียงตัวและโครงสร้างทางผลึกที่ต่างกัน จะส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการย่อยสลายของสาร รวมถึงส่งผลต่อสมบัติทางความร้อนของสาร อีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากแลกติกแอซิดกับสารตั้งต้นของ PET ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น ทำให้ได้โครงสร้างของพอลิเมอร์แบบสุ่ม โดยมีความยาวหน่วยซ้ำของ LA และ ET เฉลี่ยเป็น 1.2 และ 3 ตามลำดับ ซึ่งด้วยข้อจำกัดทางด้านสถานะในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น ทำให้ได้โคพอลิเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมาก (มีค่าความหนืดรีดิวซ์ (reduce viscosity, $\mu_{red} = 0.18 \text{ dl/g}$)) เมื่อเทียบกับทางการค้า ดังนั้นจึงต้องคิดค้นวิธีเพื่อปรับปรุงสมบัติของโคพอลิเอสเทอร์ดังกล่าว วิธีที่น่าสนใจและใช้ในงานวิจัยนี้คือการนำไปผสมกับพอลิเมอร์ทางการค้าที่มีความยืดหยุ่นสูง ซึ่งพบว่ามิงงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ทำการศึกษเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

Lee และคณะ [12] ทดลองผสมพอลิแลกติกแอซิด (PLLA) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกับพอลิเอทิลีนโคไวโนลแอลกอฮอล์ (EVOH) ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชันของ EVA ที่มีปริมาณไวโนลแอซิดเตอรี่ยลละ 10 โดยทำการผสมที่อัตราส่วน EVOH ต่อ PLLA ที่อัตราส่วน 0, 20, 40, 50, 60, 80 และ 100% ซึ่งจากการตรวจสอบด้วย FTIR จากการทำสปอนนิฟิเคชันของ EVA ทำให้หมู่ไวโนลแอซิดเตอเปลี่ยนแปลงเป็นไวโนลแอลกอฮอล์เกิดเป็น EVOH จนหมด เนื่องจากพิกที่แสดงตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิลที่ 1720 cm^{-1} หดไปเมื่อทำการสปอนนิฟิเคชันครั้งที่ 4 ซึ่ง EVOH มีหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลใน PLLA ได้ ทำให้เกิด EVOH-g-PLLA ขึ้นจากการละลาย EVOH/PLLA ใน 1,4-ไดออกเซน ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสและใช้ TNBT เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยา คนสารละลายเป็นเวลา 12 ชั่วโมงแล้วตกตะกอนใน เอ็น-เฮกเซน เพื่อตรวจสอบผลของการเกิดปฏิกิริยาจึงทำการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของ EVOH-g-PLLA กับ EVOH ผสม PLLA ที่ไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยา จากการตรวจสอบแรงดึงยืดและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดแตกหัก พบว่า PLLA ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเปราะ แต่เมื่อทำปฏิกิริยากับ EVOH เป็น EVOH-g-PLLA จะมีแรงดึงยืดและร้อยละการยืดตัวที่จุดแตกหักดีขึ้น โดยแรงดึงยืดจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ PLLA และมากที่สุดที่สัดส่วน PLLA ไม่เกินร้อยละ 60 โดยที่ปริมาณ PLLA มากกว่านี้ค่าแรงดึงยืดจะค่อยๆลดลงและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดแตกหักจะลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเปรียบเทียบ EVOH-g-PLLA ที่มี PLLA ร้อยละ 40 กับ EVOH/PLLA ที่อัตราส่วน 60:40 พบว่าทั้งค่าแรงดึงยืดและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดแตกหักของ EVOH-g-PLLA มีค่าสูงกว่าของ EVOH/PLLA จากการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของ PLLA, EVOH, EVOH-g-PLLA และ EVOH/PLLA ที่อัตราส่วน 60:40 พบว่า EVOH/PLLA เกิด T_m 2 ตำแหน่งซึ่งตรงกับค่า T_m ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์แต่ละตัว แสดงว่าสารผสมเกิดการแยกเฟสกัน โดยเมื่อตรวจสอบค่า T_c พบว่าค่า T_c ที่ได้ใกล้เคียงกับค่า T_c ของ EVOH คือที่ 94 องศาเซลเซียส ส่วนใน EVOH-g-PLLA ที่มี PLLA ร้อยละ 40 พบ T_c ที่ 88 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่า T_c ของ EVOH อยู่ 6 องศาเซลเซียส แสดงว่า PLLA มีผลไปรบกวนการเกิดผลึกของ EVOH จากการตรวจสอบพื้นผิวของ EVOH/PLLA ที่ 60/40 และ EVOH-g-PLLA 40 ที่ผ่านการกัดพื้นผิวหน้าของชิ้นทดสอบด้วย KOH พบว่า EVOH/PLLA มีช่องว่างเกิดขึ้นมากกว่า EVOH-g-PLLA ผลจากการสลายตัวทางชีวภาพที่ได้จากการแช่ฟิล์มตัวอย่างใน สารละลายทดสอบที่ 27 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 28 วัน (ตามมาตรฐาน ASTM D5209-91) ของ EVOH/PLLA ที่ 60/40 และ EVOH-g-PLLA 40 พบว่า EVOH-g-PLLA เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้น้อยกว่า EVOH/PLLA ทำให้สรุปได้ว่า PLLA ที่ไม่เกิดการกรพาดจะร่องไวต่อการถูกย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ได้ดีกว่า PLLA ที่ต่อพันธะกับ EVOH

2.4 พอลิเมอร์ผสม (Polymer blends) [13]

พอลิเมอร์ผสม คือ การนำพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมกันเพื่อช่วยในการปรับปรุงและเปลี่ยนแปลงสมบัติของพอลิเมอร์ให้ดีขึ้น โดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ขึ้นมา ข้อดีของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ เช่น ราคาถูก ทำเป็นผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ใช้เวลาในการผลิตไม่มาก เช่น การทำให้พอลิสไตรีนมีความเหนียวไม่เปราะแตกง่าย โดยทำการผสมพอลิสไตรีนกับยาง หรือที่รู้จักกันในชื่อว่า HIPS (high impact polystyrene) แต่การที่จะนำพอลิเมอร์มาผสมกันนั้น เพื่อให้ได้สมบัติที่ดีขึ้นจำเป็นต้องพิจารณาจากองค์ประกอบต่างๆของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันด้วย เช่น โครงสร้าง สมบัติ และความเข้ากันได้

ของพอลิเมอร์แต่ละชนิด หากพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันไม่สามารถเข้ากันได้ดี จะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีสมบัติที่ลดลง

2.4.1 กลไกของการเข้ากันได้

ความสามารถเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์ผสมเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องนำมาพิจารณา ซึ่งมีพอลิเมอร์บางชนิดที่ไม่สามารถเข้ากันได้เนื่องจากพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างของสายโซ่ต่างกันจะไม่สามารถกระจายตัวได้อย่างอิสระเช่นเดียวกับสารโมเลกุลเล็ก จึงทำให้เกิดการแยกชั้น นอกจากนี้ยังมีเงื่อนไขเรื่องพลังงาน (energy factor) ที่ทำให้พอลิเมอร์ 2 ชนิดเข้ากันได้ นั่นคือพลังงานที่ใช้ในการผสมผสานโมเลกุล เช่น การดูดกลืนพลังงานความร้อนของสารพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน

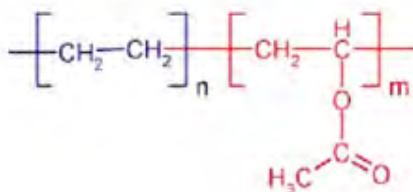
ระบบพอลิเมอร์ผสมประกอบด้วย 2 เฟส คือ เมทริกซ์เฟส และดิสเพอร์สเฟส ซึ่งเมทริกซ์เฟส คือ เฟสที่เป็นตัวหลักที่กำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ผสม ส่วนดิสเพอร์สเฟส คือ เฟสที่มีการกระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์ผสม โดยอาจอยู่ในลักษณะที่เป็นเส้นใย ทรงกลม แผ่น หรือโครงสร้างที่เป็นแผ่นบาง (lamellae) เป็นต้น เช่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอไทรีน และพอลิบิวตะไดอิน ในอัตราส่วน 70 ต่อ 30 โดยน้ำหนัก จะมีพอลิเอไทรีนเป็นเมทริกซ์เฟส และพอลิบิวตะไดอินเป็นดิสเพอร์สเฟสกระจายตัวอยู่ในพอลิเอไทรีน ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเปราะลดลง เพราะอนุภาคของพอลิบิวตะไดอินไปช่วยในการรับแรงกระแทก และมีความอ่อนนุ่มมากกว่าพอลิเอไทรีนธรรมดา แต่จะมีลักษณะขุ่น เพราะอนุภาคของพอลิบิวตะไดอินไปทำให้เกิดการสะท้อนของแสง และโดยส่วนใหญ่พอลิเมอร์ที่ผสมได้จะมีสมบัติลดลง โดยเฉพาะสมบัติเชิงกล ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เปราะและไม่แข็งแรง เนื่องจากมีแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสของดิสเพอร์สเฟสกับเมทริกซ์เฟสต่ำ และเกิดความเค้นสะสม ดังนั้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม นิยมใช้สารช่วยผสม (compatibilizer) หรือทำให้เกิดกระบวนการทางเคมีระหว่างผสม เพื่อปรับปรุงแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสของพอลิเมอร์

2.5 เอทิลีนโคไวนิลแอสซิเตต (ethylene-co-vinyl acetate, EVA)

เอทิลีนโคไวนิลแอสซิเตตหรือ EVA เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งได้จากการทำพอลิเมอร์ไรเซชันของสารเอทิลีนมอนอเมอร์ (ethylene monomer) กับสารไวนิลแอสซิเตตมอนอเมอร์ (vinyl acetate monomer - VAM) EVA เป็นผลงานการวิจัยของบริษัท ดูปองท์ (Dupont) ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้รับการจดสิทธิบัตรไว้ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2499 (ค.ศ.1956) EVA ถูกผลิตออกสู่ตลาดในปี พ.ศ. 2503 (ค.ศ.1960) ในชื่อทางการค้าว่า เอลเว็กซ์ (Elvax) ปัจจุบัน EVA ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมหีบห่อบรรจุภัณฑ์ กาว เส้นลวด พื้นรองเท้า และอื่น ๆ

2.5.1 โครงสร้างของ EVA

เอทิลีนไวนิลแอสซิเตตโคพอลิเมอร์มีลักษณะโมเลกุลเป็นสายยาวของเอทิลีน โดยมีไวนิลแอสซิเตตเกาะกระจายเป็นหย่อมบนสายโซ่โมเลกุล ในลักษณะโครงสร้างโคพอลิเมอร์แบบไม่เป็นระเบียบ (random copolymer)



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนโคไวนิลแอสซิเตต

เนื่องจากสารชนิดนี้เกิดจากการรวมมอนอเมอร์ 2 ชนิดคือ เอทิลีนมอนอเมอร์กับไวนิลแอสซิเตตมอนอเมอร์ ดังนั้นสมบัติของอีวีเอจึงเปลี่ยนแปลงตามปริมาณของไวนิลแอสซิเตตในโมเลกุล โดยปริมาณของสารไวนิลแอสซิเตตในโมเลกุลมีผลกระทบต่อ EVA ดังนี้

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของ EVA ที่มีปริมาณไวนิลแอสซิเตตแตกต่างกัน

ปริมาณไวนิลแอสซิเตตมาก	ปริมาณไวนิลแอสซิเตตน้อย
ความเป็นผลึก (crystallinity) ของโพลีเอทิลีน ลดลง	ความเป็นผลึกของโพลีเอทิลีนมากขึ้น
จุดหลอมเหลวของอีวีเอลดลง	จุดหลอมเหลวของอีวีเอสูงขึ้น
ค่าโมดูลัสของอีวีเอลดลง	ค่าโมดูลัสของอีวีเอสูงขึ้น
ความแข็ง (hardness) ของอีวีเอลดลง	ความแข็งของอีวีเอมากขึ้น
สภาพขั้ว (polarity) ของอีวีเอสูงขึ้น	สภาพขั้วของอีวีเอลดลง
ความสามารถในการกันแก๊สซึมผ่านของอีวีเอ ลดลง	ความสามารถในการกันแก๊สซึมผ่านของอีวีเอเพิ่มขึ้น

ความทนทานต่อแรงกระแทกของอีวีเอมากขึ้น	ความทนทานต่อแรงกระแทกของอีวีเอลดลง
ความทนทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ของอีวีเอลดลง	ความทนทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ของอีวีเอมากขึ้น
อีวีเอมีความใสมากขึ้น	อีวีเอมีความใสน้อยลง

เมื่อปริมาณไวนิลแอซิเตตเพิ่มขึ้นทำให้ความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีนลดลง และมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) มากขึ้น ซึ่งเมื่อมีปริมาณของไวนิลแอซิเตตมากกว่าร้อยละ 40 สาร EVA จะมีความเป็นอสัณฐานในโมเลกุลอย่างสมบูรณ์ ส่วนความสามารถเข้าได้กับสารอื่น เมื่อ EVA มีปริมาณไวนิลแอซิเตตเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการเข้าได้กับสารอื่นจะสูงขึ้น ทำให้สามารถนำสาร EVA ไปผสมรวมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีสภาพขั้ว เช่น พลาสติกไซซ์พีวีซี (plasticized PVC) ได้ ซึ่งโดยปกติพอลิเอทิลีนทั่วไปไม่สามารถผสมเข้ากับพลาสติกไซซ์พีวีซี และยัง EVA มีปริมาณไวนิลแอซิเตตมากขึ้นก็ยิ่งช่วยให้เข้าได้กับพลาสติกไซซ์พีวีซีได้ง่ายยิ่งขึ้น เป็นต้น นอกจากนี้ EVA ที่มีไวนิลแอซิเตตมากยังมีความสามารถรับสารเพิ่มเนื้อ (fillers) หรือผงสี (pigments) ต่าง ๆ ได้ในปริมาณมากโดยไม่เกิดผลเสียต่อสมบัติทางกายภาพ

นอกจากนี้สมบัติของ EVA ยังขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลอีกด้วย โดย EVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีความเหนียวต่ำ ซึ่งเหมาะกับการนำไปผลิตขึ้นรูป ส่วน EVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเหมาะกับการยึดติดที่ต้องการความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูงและยึดหยุ่นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ การขึ้นรูป EVA สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การอัดแบบ (compression molding) การฉีดแบบ (injection molding) และการอัดรีด (extrusion) ให้เป็นแผ่น

ข้อดีของ EVA

- มีความยืดหยุ่นและทนต่อการโค้งงอได้ดี
- มีความต้านทานแรงกระแทก (impact strength) สูง
- ต้านทานการเกิดรอยแตกหักได้ดี
- ใสไม่มีสี จึงสามารถปรับเปลี่ยนสีได้ง่ายเมื่อนำไปใช้งาน
- มีความเป็นขั้วสูง ทำให้ทนน้ำมัน และสามารถยึดเกาะกับวัสดุอื่นได้ดี

Yoon และคณะ [14-15] ศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิแลกติกแอซิด (PLLA) [14] และพอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB) [15] เมื่อผสมกับ EVA ที่มีปริมาณไวนิลแอซิเตตในโครงสร้างร้อยละ 70 (EVA-70) และ 85 (EVA-85) จากการสังเกตอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) จากกราฟที่แสดง

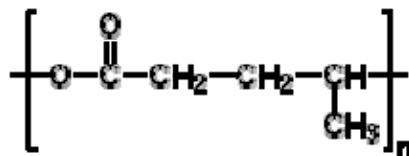
ความสัมพันธ์ระหว่างแทนเดลต่ำกับอุณหภูมิด้วยเทคนิค Dynamic mechanical Analyser (DMA) ในกรณีของ PLLA/EVA-70 พบพีก T_g สองตำแหน่งซึ่งตำแหน่งของพีกทั้งสองไม่เปลี่ยนแปลงที่ทุกอัตราส่วนผสม แต่กรณี PLLA/EVA-85 พบพีก T_g เพียงตำแหน่งเดียวและตำแหน่งของพีกยังสัมพันธ์ไปกับอัตราส่วนผสมระหว่างพอลิเมอร์ตั้งต้นทั้งสอง จากการวิเคราะห์อุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก (T_m) ของพอลิเมอร์ผสม PLA/EVA-85 พบว่าเมื่อปริมาณของ EVA เพิ่มขึ้น T_m ของพอลิเมอร์ผสมยิ่งต่ำลง นอกจากนี้อัตราการเติบโตของผลึกจะยิ่งลดลงด้วย แสดงว่า EVA-85 ที่มีความเข้ากันได้กับ PLLA มีผลอย่างมากต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLLA โดยเข้าไปรบกวนการเกิดผลึกของ PLLA เมื่อสมบัติทางความร้อนที่คล้ายกันของการผสม EVA ใน PLLA กับ PHB ทำให้สามารถสรุปได้ในแนวทางเดียวกันว่า PHB ผสมเข้ากันได้กับเฉพาะ EVA-85 เป็นผลให้มีความเป็นผลึกลดลง จึงสามารถย่อยสลายได้ดีขึ้น จากการตรวจสอบสมบัติเชิงกลด้านการดึงยืดของ PLLA/EVA-85 พบว่าเมื่อปริมาณ EVA-85 เพิ่มขึ้น ทำให้มีความอดุลัสและแรงดึงยืดสูงสุดลดลง แต่ช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ผสมโดยเพิ่มค่าการยืดตัวที่จุดแตกหัก

2.6 พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (Poly 3-hydroxybutyrate, PHB)

PHBจัดเป็นพอลิเมอร์ที่อยู่กลุ่มเดียวกับ PHA (Polyhydroxyalkanoate) และ PHV (Poly hydroxyvalerate) PHB เป็นพอลิเมอร์ขนาดใหญ่ของมอนอเมอร์ (monomer) ชนิดบีตาไฮดรอกซีบิวทิเรต ที่มีโครงสร้างทางเคมีประกอบด้วย หมู่เอสเทอร์ (ester) และหมู่เมทิล (methyl) โดยจะสะสมอยู่ในเซลล์ของจุลินทรีย์ ทั้งนี้ พอลิเมอร์แต่ละสายจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ดังกล่าวประมาณ 23,000-35,000 เมอร์ ซึ่ง ความยาวของพอลิเมอร์ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ วิธีสกัด PHB ออกจากเซลล์ ชนิดของแบคทีเรียที่ใช้ผลิต ชนิดของสารตั้งต้น ระยะเวลาในการเลี้ยงเซลล์ ชนิดของสารอาหารที่จำกัดต่อการเจริญเติบโต ตลอดจนภาวะที่ใช้ในการเพาะเลี้ยงระหว่างการผลิต โดย PHBเป็นพลาสติกชีวภาพประเภทแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ จึงทำให้สามารถถูกย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์ในธรรมชาติ ซึ่ง PHB จะมีคุณสมบัติทางกายภาพ เช่นเดียวกับเทอร์โมพลาสติกจึงสามารถนำมาทำเป็นฟิล์มห่อของ เส้นใยและแผ่น หรือนำมาหลอมเป็นภาชนะต่างๆ ได้ อนึ่ง จากการศึกษาที่ผ่านมา ทำให้ทราบว่าจุลินทรีย์มากกว่า 20 ชนิดที่สามารถสังเคราะห์และสะสม PHB ไว้ภายในเซลล์ แต่เนื่องจาก PHB มีความเปราะสูง มีจุดหลอมเหลวใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่เกิดการเสียสภาพจึงเป็นข้อจำกัดในการนำไปขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ซึ่งกระบวนการขึ้นรูปโดยทั่วไปเป็นแบบหลอม นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะแตกร้าวง่าย ดังนั้นการผลิตทางอุตสาหกรรม จึงอยู่ในรูปโคพอลิเมอร์ของ PHB และ PHV (PHBV) ซึ่งมีปริมาณผลึกต่ำกว่า PHB ดังนั้น PHBV จะหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่า จึงง่ายต่อการนำไปขึ้นรูป และมีความยืดหยุ่นมากกว่าด้วย

PHB นิยมนำมาใช้งานทางด้านการแพทย์อันเนื่องมาจากคุณสมบัติทางชีวภาพที่โดดเด่นนั้น คือ ความสามารถในการเข้ากันได้กับระบบชีวภาพ (biocompatible) ความสามารถถูกดูดซึม (bioresorbable) ในกระบวนการชีวภาพ (biological system) ในร่างกาย และยังสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) อย่างไรก็ดี PHB มีราคาแพงซึ่งเป็นข้อจำกัดในการนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้งานทั่วไป

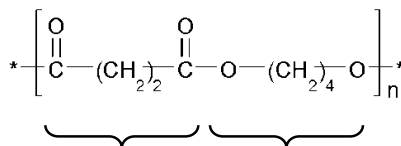
- ด้านการแพทย์ PHB ถูกนำมาใช้ทางด้านการแพทย์และเภสัชในรูปแบบเช่นเดียวกับการประยุกต์ใช้ PLA เช่น ไหมเย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (staples) วัสดุปิดแผล (wound dressing) ผ้าก๊อซ (gauzes) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยา ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- ด้านการเกษตร วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามช่วงเวลาที่กำหนด
- ด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น บรรจุภัณฑ์ที่ใช้แล้วทิ้ง ภาชนะบรรจุอาหาร ขวดน้ำ ถุงพลาสติก กล่องโฟม ฟิล์มสำหรับหีบห่อ เม็ดโฟมกันกระแทก สารเคลือบภาชนะกระดาษ



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของพอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทีเรต (PHB)

2.7 พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate), PBS)

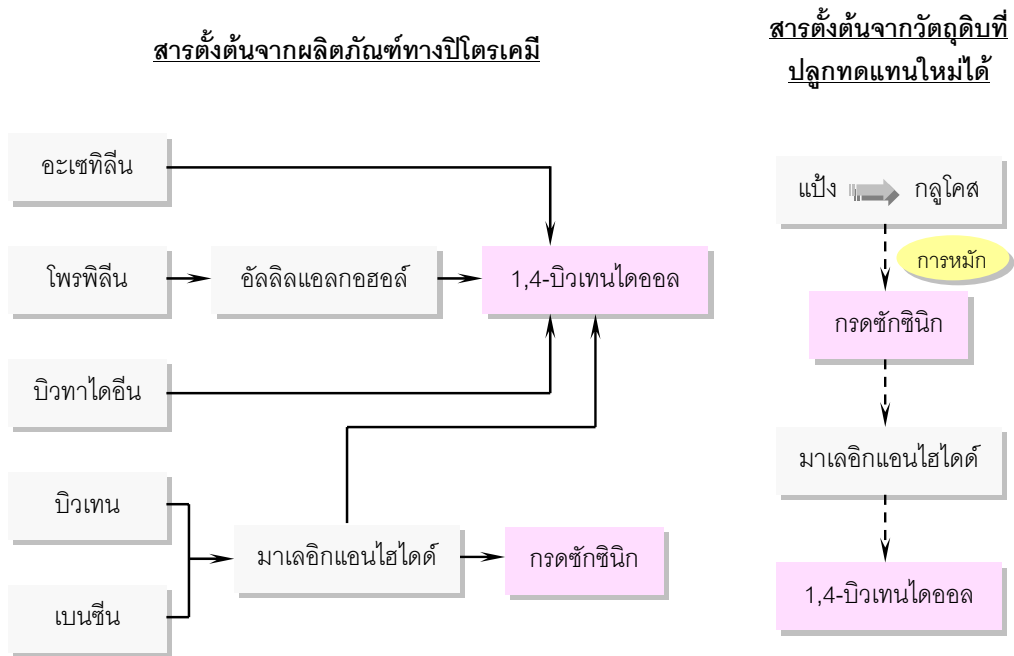
PBS เป็นพอลิเอสเตอร์สังเคราะห์ที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรงที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นของ กรดซัคซินิก และ 1,4-บิวเทนไดออล



กรดซัคซินิก 1,4-บิวเทนไดออล

รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (PBS)

กรดซัคซินิก และ 1,4-บิวเทนไดออลเป็นมอนอเมอร์ตั้งต้นที่ใช้ในการผลิต PBS โดยในปัจจุบันมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดนี้เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมี อย่างไรก็ตามกรดซัคซินิกยังสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้จากกระบวนการทางชีวภาพโดยการหมัก และยังสามารถต่อไปเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิต 1,4-บิวเทนไดออล โดยผ่านการเตรียมเป็นมาเลอิกแอนไฮไดรด์ก่อน ดังแสดงในรูป



รูปที่ 2.12 แหล่งสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิต Bionolle® [16]

PBS เป็นเทอร์โมพลาสติก มีสีขาว มีความหนาแน่น 1.23 กรัม/มล. ซึ่งใกล้เคียงกับ PLA PBS มีจุดหลอมเหลวสูงกว่า PLA มากและมี T_g ต่ำมาก โดยทั่วไปแล้ว PBS มีสมบัติเชิงกลสูง ทนความร้อนได้ถึง 200 องศาเซลเซียส โดยไม่เสียสภาพ สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ดี และยังย่อยสลายได้ดีอีกด้วย ส่วนสมบัติการสลายตัวทางชีวภาพพบว่า PBS เกิดการย่อยสลายโดยผ่านกระบวนการ hydro-biodegradable โดยเริ่มการย่อยสลายทางชีวภาพโดยผ่านกลไกของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งเกิดขึ้นที่พันธะเอสเทอร์ ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง ซึ่งสามารถเกิดการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ได้ต่อไป

PBS สามารถนำไปใช้แทนที่ PET และ PP และยังสามารถนำไปใช้แทนที่พอลิโพลีเอทิลีน โดยเฉพาะ LDPE, HDPE, PS และ PLA ในการใช้งานบางประเภท PBS ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น หลอดฉีดยา ผลิตภัณฑ์ใช้ครั้งเดียวทิ้ง ฟิล์มบรรจุภัณฑ์และอาหาร ขวดน้ำ ผลิตภัณฑ์อนามัย เบาะโฟม สารเสริมสร้างพลาสติก แบบ non-migrating สำหรับ PVC และ

พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพประเภทอื่นๆ พิล์มคลุมดินสำหรับการเกษตร กระจ่างต้นไม้ วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ย รวมไปถึงวัสดุที่ใช้ในงานทางด้านวิศวกรรมต่างๆ เช่น ส่วนประกอบและชิ้นส่วนตกแต่งภายในยานยนต์ เป็นต้น [17]

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้

1. พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) จาก Natureworks เกรด 4042D ซึ่งมีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของ PLA เกรด 4042D

Film properties		Value	ASTM method
Density		1.24 g/cc	D1505
Tensile Strength	MD	16 kpsi (110.1 Mpa)	D882
	TD	21 kpsi (144.5 MPa)	D882
Tensile Modulus	MD	480 kpsi (3302 MPa)	D882
	TD	560 kpsi (3852 MPa)	D882
Elongation at Break	MD	160%	D882
	TD	100%	D882
Elmendorf Tear	MD	15 g/mill	D1922
	TD	13 g/mill	D1922
Spencer impact		2.5 joules	
Transmission Rates	Oxygen	550 cc-mil/m ² /24 hr atm	D1434
	Carbon Dioxide	3,000 cc-mil/m ² /24 hr atm	D1434
	Water Vapor	325 g-mil m ² /24 hr atm	E96
Optical Characteristics	Haze	2.1%	D1003
	Gloss	90	D1003
Thermal Characteristic	Glass Transition Temperature	275°F (135°C)	D3418
	Melting Point	302°F (150°C)	D1003

2. พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) จาก บริษัท อินโดรามา โพลีเมอर्स จำกัด (มหาชน) เกรด RAMAPET-N1 ซึ่งมีสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่3.2 สมบัติทางกายภาพของ PET เกรด RAMAPET-N1

Property	Unit	Value	Test Method
Intrinsic Viscosity	Dl/g	0.80±0.02	IR-001 (Ubblohde Viscometer)
Acetaldehyde	ppm	1 Max	IR-002 (Gas Chromatograph)
Melting point	°C	247±2	IR-003 (Differential Scanning Calorimeter)
Color b		-1.5±1.5	IR-004 (CIE Lab)
Crystallinity	%	50 Min.	IR-005 (Density Gradient Column)
Moisture content (when packed)	wt %	0.2 Max.	IR-006 (Gravimetric Method)
Chips/gm	pieces	60±5	IR-007 (Weighment Method)

3. พอลิแลคติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (ethylene terephthalate-co-lactic acid, PET-co-PLA) ซึ่งสังเคราะห์โดยกลุ่มวิจัย มีค่าความหนืดรีดิวซ์ (reduce viscosity, $\mu_{red} = 0.18$ dl/g)
4. พอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิเตต (ethylene-co-vinyl acetate, EVA) เกรด N8038F จาก บริษัท ทีพีไอ โพลีน จำกัด (มหาชน) ที่มีปริมาณไวนิลแอซิเตตร้อยละ 18 โดยน้ำหนัก
5. พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต-โค-3-ไฮดรอกซีวาเลอเรต (poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate, PHBV) จาก Ningbo Tianan Biologic Material Co. เกรด Enmat Y1000P
6. พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly butylene succinate, PBS) เกรด bionolle 1000 จาก Showa High Polymer Inc.
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) จาก BHD.chem.Ltd. เกรด AnalaR

8. โฟสเฟตเคียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4) จาก บริษัท Carlo Erba
9. สารละลายบัฟเฟอร์ (phosphate solution) pH 7.4 เตรียมโดย
 - เตรียม 0.1 M ของ potassium dihydrogen phosphate โดยละลายสารดังกล่าว 13.6086 กรัมในน้ำกลั่นปริมาตร 1 ลิตร
 - เตรียม 0.1 M ของ sodium hydroxide โดยละลาย sodium hydroxide 3.9998 กรัมในน้ำกลั่นปริมาตร 1 ลิตร
 - ผสมสารละลาย 0.1 M potassium dihydrogen phosphate ปริมาตร 500 มิลลิลิตร กับสารละลาย 0.1 M sodium hydroxide 350 ml จากนั้นคนให้เข้ากันแล้ววัดค่า pH ด้วย pH meter
 - ปรับค่า pH ของสารละลายผสมจนได้ค่า pH เท่ากับ 7.4 โดยค่อยๆหยดสารละลาย 0.1 M sodium hydroxide

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
2. กระจกตวง (Graduate cylinder)
3. ปีกเกอร์ (Beaker)
4. ขวดสำหรับบรรจุสารเพื่อทดสอบการไฮโดรไลซิส
5. กระดาษกรอง (Filter paper circle)
6. กรวยกรอง (Glass funnel)
7. หลอดหยด (Dropper)
8. แท่งแก้วคน (Stirring rod)
9. ขวดน้ำกลั่น
10. ตู้ควบคุมความชื้น

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ

1. เครื่องผสมภายใน (internal mixer) ยี่ห้อ Brabender รุ่น PLASTI-CORDER® LAB-STATION ความจุ 50 กรัม

2. เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (compression molding) ยี่ห้อ Lab Tech รุ่น LP-S-50
3. ตู้อบสารสำหรับควบคุมอุณหภูมิ ยี่ห้อ LabTech รุ่น LDO-030E

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Thermogravimetric Analysis (TGA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TG/SDTA851e
2. Differential Scanning Calorimeter (DSC) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DSC 822e
3. Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DMA/SDTA861e
4. pH meter ยี่ห้อ Eutech รุ่น pH testr 20
5. Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) รุ่น Nicolet 6700

3.5 การดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

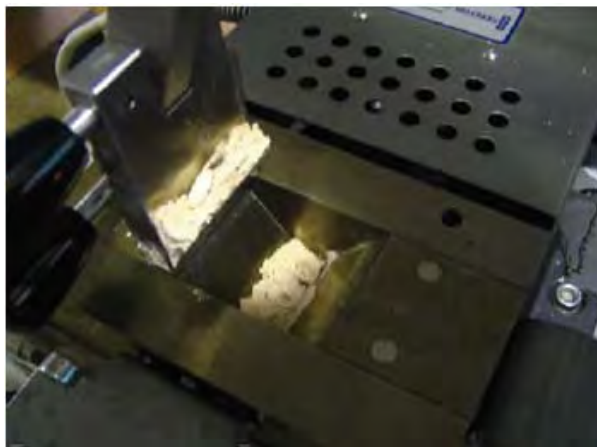
เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET-co-PLA) ที่สังเคราะห์ได้และพอลิเมอร์ทางการค้า ได้แก่ พอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิเตต (EVA) พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB) หรือพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) ตามลำดับ และเตรียมพอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) ทางการค้า และพอลิแลกติกแอซิด (PLA) ทางการค้า กับ EVA เพื่อใช้เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพกับพอลิเมอร์ผสมของ PET-co-PLA

เลือกใช้อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ผสมแต่ละคู่เป็น 75:25 50:50 และ 25:75 ตามลำดับ ด้วยปริมาณรวมครั้งละ 40 กรัม ที่ความเร็วรอบของ rotor 50 rpm โดยการหลอมด้วยความร้อน (melt blending) ด้วยเครื่องผสมแบบภายใน (internal mixer) ทั้งนี้อุณหภูมิที่ใช้ในการผสมแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 คุณสมบัติที่ใช้สำหรับเตรียมพอลิเมอร์ผสมแต่ละชนิด

พอลิเมอร์ 1	พอลิเมอร์ 2	คุณสมบัติที่ใช้ผสม (องศาเซลเซียส)
copolymer	EVA	180
	PHB	
	PBS	
PET	EVA	245
PLA	EVA	150

ซึ่งคุณสมบัติที่เลือกใช้ในขั้นตอนการผสมดังกล่าวจะพิจารณาจากอุณหภูมิลดลงผลึกของพอลิเมอร์คู่ผสมตัวที่มีค่าสูงกว่า โดยการผสมจะเติมพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิลดลงสูงกว่าลงไปก่อน เมื่อเริ่มหลอมจึงเติมพอลิเมอร์คู่ผสมตามลงไป เวลาที่ใช้ในการผสมจะพิจารณาจากค่าแรงบิดของเครื่องขณะผสม โดยเมื่อค่าแรงบิดคงที่ ปิดเครื่องแล้วนำของผสมที่ได้ออก (รูปที่ 3.1) เพื่อนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มสำหรับตรวจสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 3.1 ลักษณะพอลิเมอร์ที่ได้หลังทำการผสมโดยการหลอมให้ความร้อนด้วยเครื่องผสมแบบภายใน

3.5.2 การเตรียมแผ่นฟิล์มขึ้นงาน

ขั้นรูปพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากข้อ 3.5.1 เป็นฟิล์มโดยใช้กระบวนการอัดด้วยความร้อนด้วยเครื่อง compression molding (รูปที่ 3.2 ก) โดยเติมพอลิเมอร์ผสมประมาณ 10 กรัมบนแผ่น plate (รูปที่ 3.2 ข) ที่หุ้มด้วยอลูมิเนียมฟอยด์เพื่อป้องกันชิ้นงานติดแผ่น plate และจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีผิวเรียบ นำแผ่น plate อีกรันมาประกบแล้วนำไปเข้าเครื่อง compression molding ขั้นตอนการทำงานของเครื่องแบ่งเป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 ให้ความร้อนก่อนอัด (preheat) พอลิเมอร์ผสมแต่ละชนิดที่อุณหภูมิเดียวกับที่ใช้ในขั้นตอนการผสม (ตารางที่ 3.3) เป็นเวลาประมาณ 450 วินาที เพื่อให้พอลิเมอร์หลอมทั่วถึงก่อนทำการอัด

ขั้นที่ 2 ทำการอัดพอลิเมอร์ด้วยอุณหภูมิที่เท่ากับขั้นที่ 1 ด้วยความดัน 50 psi เป็นเวลาประมาณ 30 วินาที

ขั้นที่ 3 ทำการอัดซ้ำ 2 ครั้ง เป็นเวลารวม 20 วินาที เพื่อให้พอลิเมอร์ไหลตัวได้ดีขึ้น และเพื่อไล่ความชื้นและอากาศออก

ขั้นที่ 4 หล่อเย็นชิ้นงานด้วยเวลา 600 วินาที

นำแผ่น plate ออกจากเครื่อง compression molding แกะแผ่นฟิล์มที่ได้ออกจากฟอยด์แล้วเก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางกายภาพ และความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสต่อไป



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.2 (ก) เครื่อง compression moulding และ (ข) แผ่น plate ที่ใช้เตรียมฟิล์ม

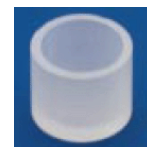
3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติของพอลิเมอร์ผสม

3.5.3.1 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA

ทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากข้อ 3.5.1 เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์แต่ละชนิดก่อนการผสมด้วยเครื่อง TGA (รูปที่ 3.3 ก) โดยหาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับอุณหภูมิ โดยบรรจุน้ำหนักที่ต้องการวิเคราะห์ใน Alumina crucible (รูปที่ 3.3 ข) ให้มีน้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50 -1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.3 (ก) เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) และ (ข) Alumina crucible

3.5.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มด้วยเครื่อง DSC

วิเคราะห์หาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก (melting temperature, T_m) และอุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization Temperature, T_c) ของพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์ทางการค้าที่ขึ้นรูปเป็นฟิล์มจากข้อ 3.5.2 ด้วยเครื่อง DSC (รูปที่ 3.4) ทั้งนี้ทำการทดสอบโดยบรรจุน้ำหนักตัวอย่างประมาณ 5 มิลลิกรัมใน Aluminium pan แล้วกำหนดขั้นตอนการทดสอบดังต่อไปนี้

- ให้ความร้อนครั้งแรกแก่พอลิเมอร์ในช่วงอุณหภูมิตามตารางที่ 3.4 ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน แล้วคงไว้ที่อุณหภูมิสุดท้ายเป็นเวลา 3 นาที

- ลดอุณหภูมิไปที่อุณหภูมิต่ำสุดที่ตั้งไว้ ด้วยอัตราการให้ความร้อน - 20 องศาเซลเซียสต่อนาที คงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 1 นาที
- ให้อุณหภูมิขึ้นไปสู่อุณหภูมิสูงสุดที่ตั้งไว้อีกครั้ง

ตารางที่ 3.4 ช่วงอุณหภูมิของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่ใช้ทดสอบด้วยเครื่อง DSC

ชนิดของพอลิเมอร์	ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ (องศาเซลเซียส)
EVA	-70 ถึง 120
PBS	-70 ถึง 170
PHB Copolymer พอลิเมอร์ผสมของ copolymer กับ EVA, PHB หรือ PBS	-60 ถึง 230
PLA พอลิเมอร์ผสมของ PLA กับ EVA	-50 ถึง 200
PET พอลิเมอร์ผสมของ PET กับ EVA	-70 ถึง 290



รูปที่ 3.4 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

3.5.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิค DMA

ตัดแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้จากข้อ 3.5.2 ขนาด 5.8x10.5 มิลลิเมตรเพื่อนำไปทดสอบด้วยเครื่อง DMA (รูปที่ 3.5 ก) โดยการให้แรงแบบ tension (รูปที่ 3.5 ข) ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบพอลิเมอร์แต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 3.5 ทั้งนี้ในการทดสอบจะทำการให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที และทดสอบด้วยความถี่ 1 Hz



รูปที่ 3.5 (ก) เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA)
และ (ข) ลักษณะหัวจับชิ้นงานแบบ tension

ตารางที่ 3.5 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบพอลิเมอร์แต่ละชนิดด้วยเครื่อง DMA

ชนิดของพอลิเมอร์	ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ (องศาเซลเซียส)
EVA	-70 ถึง 120
PBS	-70 ถึง 170
copolymer PHB พอลิเมอร์ผสมของ copolymer กับ EVA, PHB หรือ PBS	-70 ถึง 230
PLA พอลิเมอร์ผสมของ PLA กับ EVA	-50 ถึง 200
PET พอลิเมอร์ผสมของ PET กับ EVA	-70 ถึง 290

3.5.4 การทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิส

เตรียมแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่ต้องการทดสอบ โดยตัดชิ้นตัวอย่างให้แต่ละชิ้นหนักประมาณ 0.2 กรัม นำชิ้นตัวอย่างที่เตรียมได้บรรจุลงขวดแก้ว แล้วเติมสารละลายบัฟเฟอร์ (phosphate solution) pH 7.4 ลงไปด้วยปริมาตร 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำขวดแก้วไปอบไว้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.7) ทำการเปลี่ยนสารละลายบัฟเฟอร์ทุกสัปดาห์เป็นเวลา 16 สัปดาห์ และทุก 2 สัปดาห์นำชิ้นตัวอย่างมาทำให้แห้ง แล้วชั่งน้ำหนักคงเหลือเพื่อคำนวณหาร้อยละของน้ำหนักที่หายไป จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปของฟิล์มหลังแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ ด้วย FTIR



รูปที่ 3.6 ลักษณะของการทดสอบการไฮโดรไลซิสแผ่นฟิล์มตัวอย่าง

3.5.4.1 ร้อยละของน้ำหนักของสารที่หายไปหลังเกิดการไฮโดรไลซิส

เก็บชิ้นตัวอย่างที่แช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ทุก 2 สัปดาห์ ชั่งให้แห้ง และเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้น จนน้ำหนักของชิ้นตัวอย่างคงที่ นำน้ำหนักที่ชั่งได้ไปคำนวณหาร้อยละของน้ำหนักที่หายไป โดยคำนวณจากสูตร

$$\text{ร้อยละของน้ำหนักที่หายไป} = \frac{(\text{น้ำหนักสารก่อนแช่} - \text{น้ำหนักสารหลังแช่}) \times 100}{\text{น้ำหนักสารก่อนแช่}}$$

บันทึกค่าร้อยละของน้ำหนักที่หายไปเทียบกับเวลา

3.5.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มหลังแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ด้วยเครื่อง FTIR

ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงไปหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสด้วยเครื่อง FTIR (รูปที่ 3.7) โดยแผ่นฟิล์มก่อนทดสอบไฮโดรไลซิสซึ่งมีลักษณะเป็นฟิล์มใส จะตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันโดยใช้โหมด Attenuated total reflection (ATR) ทำการสแกนในช่วง wave number 4000 – 400 cm^{-1} จำนวน 16 scans ส่วนแผ่นฟิล์มหลังถูกไฮโดรไลซิสส่วนใหญ่จะมีลักษณะแตกเป็นผง จึงทดสอบด้วยโหมด transmission ซึ่งต้องเตรียมชิ้นทดสอบโดยผสมกับ KBr แล้วบรรจุลงในภาชนะที่ใช้เตรียมตัวอย่างพร้อมลูกบิด เขย่าให้เข้ากันเป็นเนื้อเดียว ใช้เวลาประมาณ 30 วินาที

แล้วอัดเป็นวงกลมบางๆ จากนั้นนำไปบรรจุลง sample holder ของเครื่อง ทำการสแกนในช่วง wave number และจำนวนสแกนที่เท่ากัน นำมาวิเคราะห์เปรียบเทียบโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปของฟิล์ม



รูปที่ 3.7 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

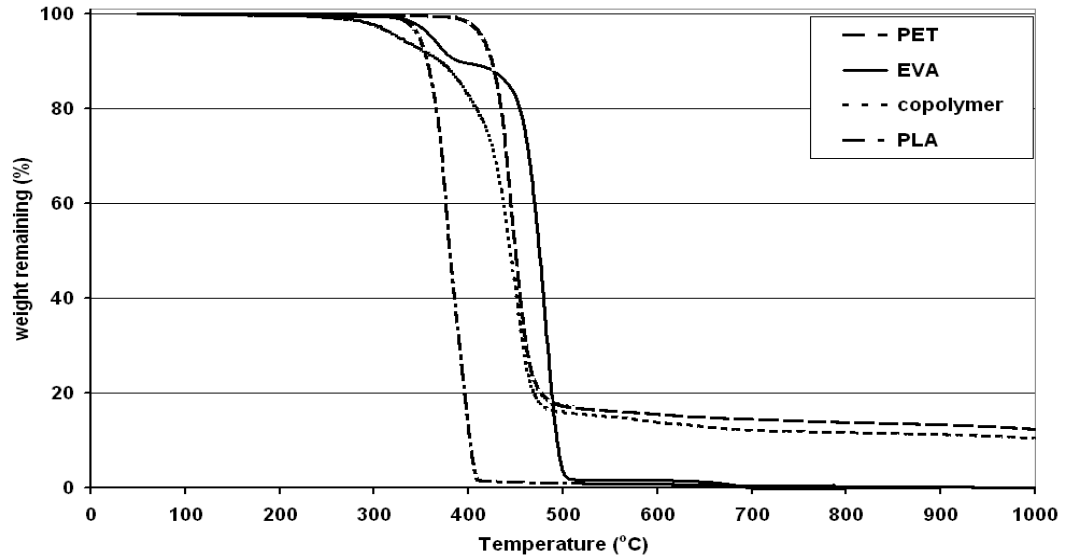
4.1 พอลิเมอร์ผสมของพอลิแล็กติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PLA-co-PET) กับ พอลิเอทิลีนโคไวนิลแอซิเตต (EVA) เทียบกับพอลิเมอร์ผสมทางการค้าของ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) และพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) กับ EVA

4.1.1 เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

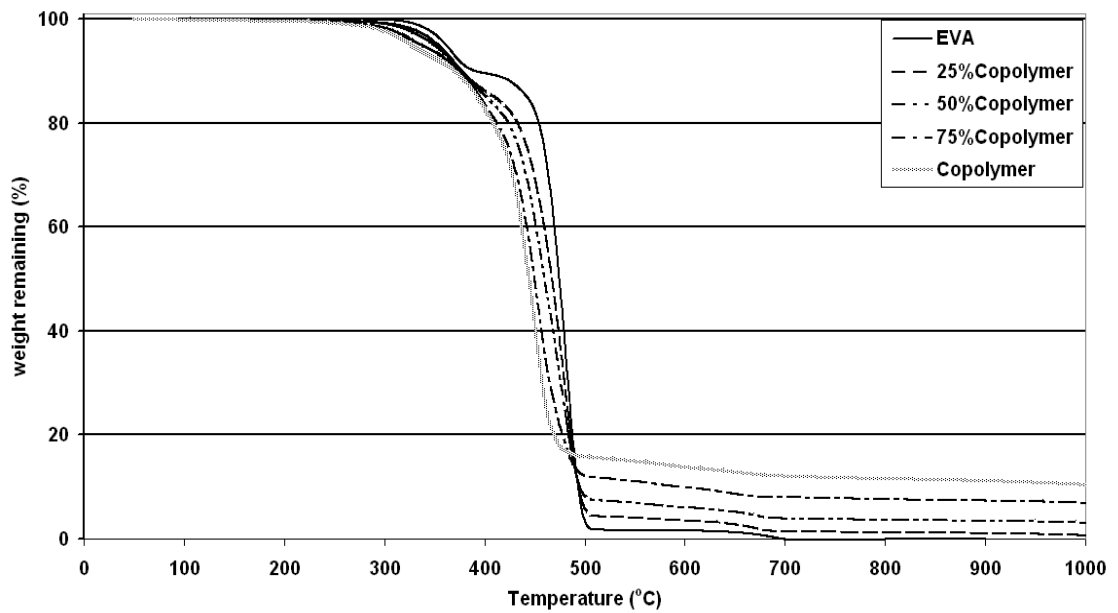
รูปที่ 4.1 แสดงเสถียรภาพทางความร้อนที่ทดสอบด้วยเครื่อง TGA ภายใต้บรรยากาศ ไนโตรเจนของพอลิเมอร์ทางการค้าเทียบกับ copolymer เมื่อพิจารณาในช่วงเริ่มต้นของการ สลายตัว (ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก) พบว่า copolymer จะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าพอลิ เมอร์ทางการค้าทั้งสามชนิดคือ PET, PLA และ EVA อย่างไรก็ตามเมื่อการสลายตัวทางความร้อน ดำเนินไปมากกว่าร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก พบว่า copolymer มีเสถียรภาพทางความร้อนใกล้เคียง กับ PET ทางการค้า นอกจากนี้ยังพบว่าหลังการสลายตัวทางความร้อน (ที่อุณหภูมิ ≥ 500 องศา เซลเซียส) ของ copolymer และ PET จะมีเถ้าคงเหลือประมาณร้อยละ 15 ของน้ำหนักเริ่มต้น เนื่องจากส่วนของแอโรมาติกในโครงสร้าง

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนระหว่างพอลิเมอร์ทางการค้าทั้งสามที่ มีโครงสร้างทางเคมีต่างกัน ที่ช่วงการสลายตัวทางความร้อนมากกว่าร้อยละ 10 พบว่า PLA ซึ่ง เป็นแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำที่สุด อีกทั้งยังต่ำกว่า copolymer ที่ สังเคราะห์ขึ้น ซึ่งเป็นโคพอลิเอสเทอร์ชนิดแอลิฟาติก-แอโรมาติก

เมื่อพิจารณาเสถียรภาพทางความร้อนระหว่าง EVA และ PET พบว่า PET มีลักษณะ กลไกการสลายตัวแบบขั้นเดียว ในขณะที่ EVA จะเกิดการสลายตัวแบบสองขั้น ซึ่งเชื่อว่าในขั้น แรกของการสลายตัวเกิดจากหมู่แอซิเตต และในขั้นที่สองเกิดจากเอทิลีนในสายโซ่พอลิเมอร์ [18] ทั้งนี้แม้ว่าการสลายตัวที่ร้อยละ 10 ของ EVA ($T_{10} \sim 390$ องศาเซลเซียส) จะเกิดการสลายตัวได้ ง่ายกว่า PET ($T_{10} \sim 425$ องศาเซลเซียส) แต่หลังจากนั้นพบว่า EVA มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง กว่า PET ซึ่งเป็นแอโรมาติกพอลิเอสเทอร์



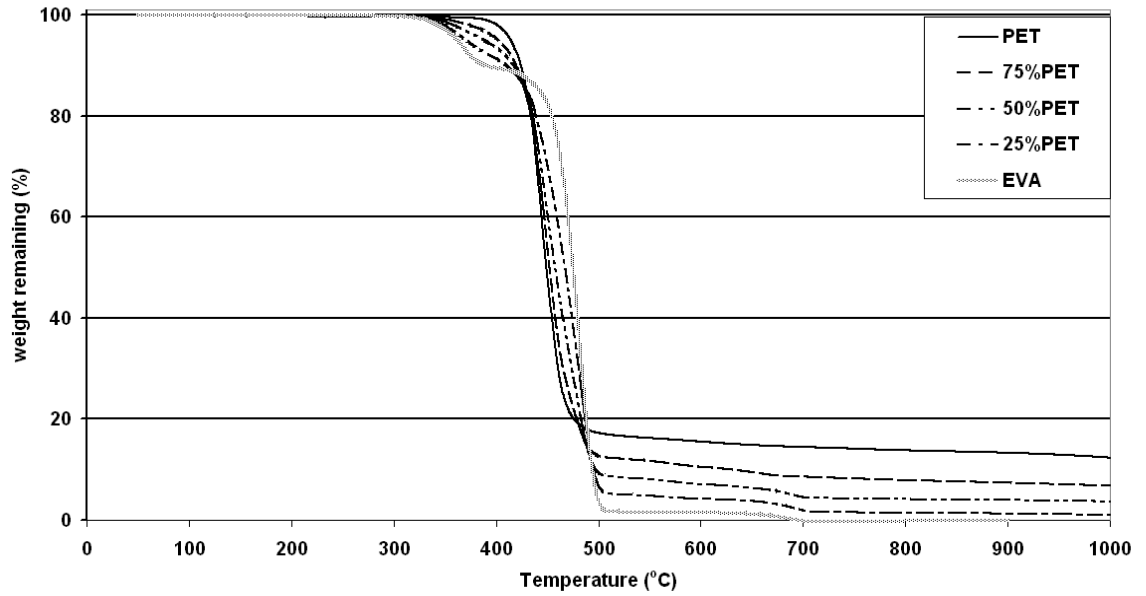
รูปที่ 4.1 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์
ทางการค้าได้แก่ PET, EVA และ PLA เปรียบเทียบกับ copolymer



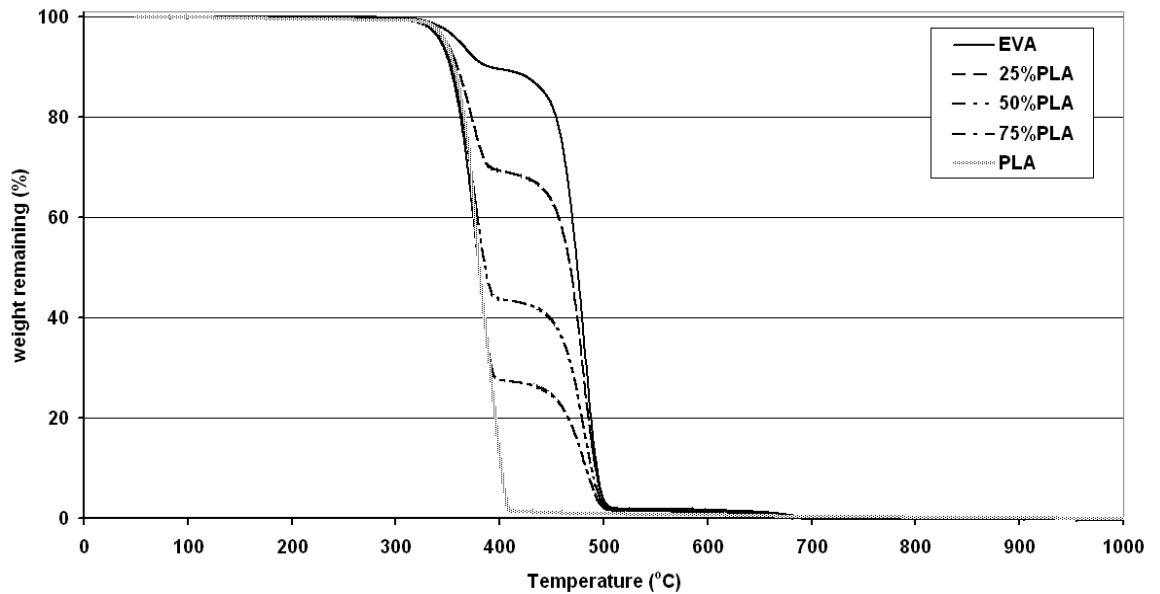
รูปที่ 4.2 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์
ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100
(เส้นกราฟจากขวาไปซ้าย) ตามลำดับ

เนื่องจาก EVA มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี ดังนั้นการผสม EVA กับ copolymer จะช่วยให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า copolymer ดังรูปที่ 4.2 พบว่า การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมจะเกิดขึ้นสองชั้น และมีอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ระหว่าง EVA และ copolymer โดยค่าจะค่อยๆเพิ่มขึ้นตามปริมาณ EVA ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณแก้วเหลือก็จะค่อยๆลดลงตามปริมาณ copolymer ที่ลดลง

นอกจากนี้ การผสม EVA กับ PET และ PLA ยังส่งผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวเช่นกัน โดยพบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA (รูปที่ 4.3) จะเกิดการสลายตัวสองชั้น ทั้งนี้การสลายตัวในช่วงแรก (ที่การสลายตัวต่ำกว่าร้อยละ 10) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลงเมื่อปริมาณ EVA มากขึ้น ในทางกลับกันการสลายตัวในชั้นที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ EVA ในขณะที่ปริมาณแก้วเหลือจะลดลงตามสัดส่วนของ EVA ที่เพิ่มขึ้นด้วย สำหรับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EVA (รูปที่ 4.4) พบว่าเกิดการสลายตัวสองชั้นเช่นกัน ชั้นแรกใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของ PLA ส่วนชั้นที่สองใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของ EVA โดยสัดส่วนที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของชั้นตอนดังกล่าวจะสัมพันธ์กับปริมาณ PLA ต่อ EVA ในพอลิเมอร์ผสม โดยจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ PLA มากขึ้นสัดส่วนโดยน้ำหนักที่เกิดการสลายตัวทางความร้อนในช่วงแรกจะมากขึ้นด้วย ซึ่งเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับกรณีพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ copolymer และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ PET พบว่าเสถียรภาพทางความร้อนจะขึ้นกับปริมาณ EVA อย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากเสถียรภาพทางความร้อนของ EVA และ PLA แตกต่างกันอย่างมากกว่ากรณีของ EVA กับ copolymer และกรณีของ EVA กับ PET



รูปที่ 4.3 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA ที่ปริมาณ PET เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 (เส้นกราฟการสลายตัวช่วงแรกจากขวาไปซ้าย) ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EVA ที่ปริมาณ PLA เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 (เส้นกราฟจากขวาไปซ้าย) ตามลำดับ

4.1.2 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจากเทคนิค DSC

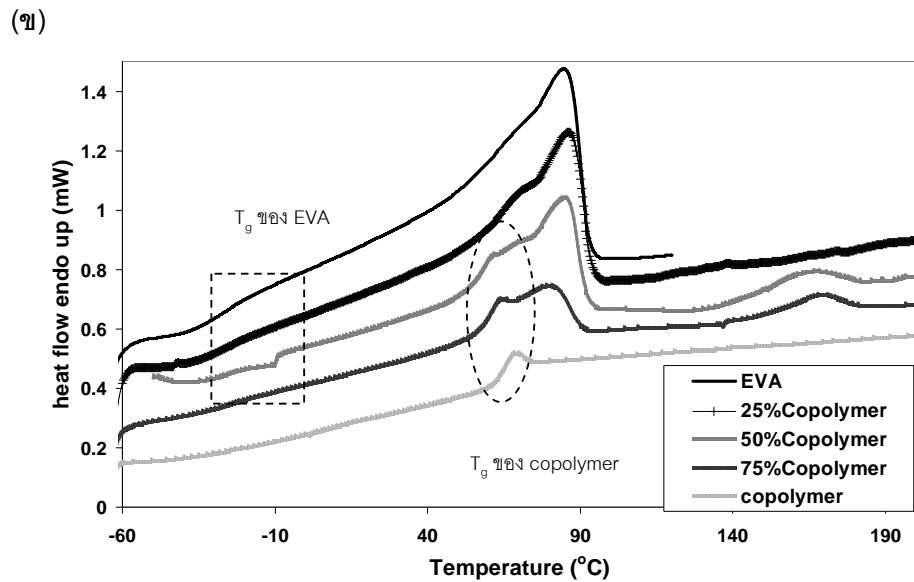
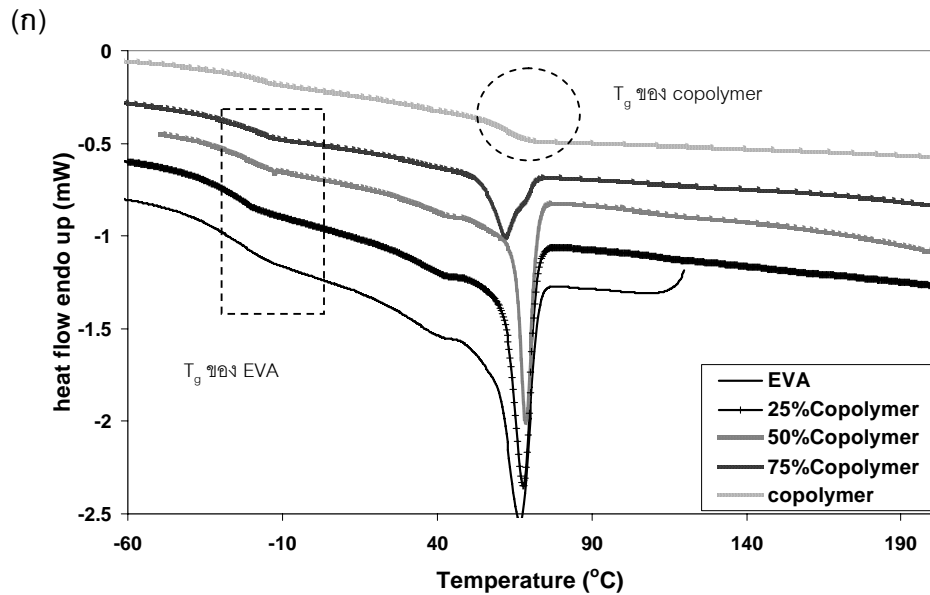
สมบัติทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ copolymer, PET และ PLA แสดงได้ดังรูปที่ 4.5 ถึง 4.7 ตามลำดับ จากรูปที่ 4.5 ก ซึ่งแสดงค่า heat flow ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิในขั้นตอนการลดอุณหภูมิ (cooling stage) ของ EVA ที่ผสม copolymer สังเกตได้ว่า copolymer จะพบเพียง exothermic curve ที่แสดงถึงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ที่ 65 องศาเซลเซียส ส่วน EVA พบ T_g ที่ประมาณ -24 องศาเซลเซียส และในกรณีพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วน copolymer ร้อยละ 25, 50 และ 75 สังเกตได้เพียงตำแหน่ง T_g ในช่วง -22 ถึง -23 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับ T_g ของ EVA แต่ไม่สามารถตรวจสอบการเปลี่ยนแปลง T_g ของ copolymer ที่สัมพันธ์กับอัตราส่วนผสมได้เนื่องจาก T_g ของ copolymer เกิดช่วงเดียวกับอุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization Temperature, T_c) ของ EVA

เมื่อพิจารณา T_c ซึ่งแสดงลักษณะ exothermic peak ในรูปที่ 4.5 ก จะเห็นว่าพีกดังกล่าวปรากฏใน EVA บริสุทธิ์และพอลิเมอร์ผสม แต่ไม่พบในกรณี copolymer โดย T_c ของ EVA บริสุทธิ์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 67 องศาเซลเซียส แต่ในกรณีพอลิเมอร์ผสมเมื่อปริมาณ copolymer เพิ่มขึ้น พบว่า T_c จะเปลี่ยนแปลงไปโดยจะอยู่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า กล่าวคือที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 25-50 และ 75 พบพีก T_c ที่ 68 และ 62 ตามลำดับ แสดงว่า copolymer มีผลต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของ EVA

รูปที่ 4.5 ข แสดงค่า heat flow ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating) สังเกตได้ว่า copolymer พบเพียง endothermic curve ที่แสดงถึง T_g ที่อุณหภูมิประมาณ 64 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าสอดคล้องกับจากขั้นตอนการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.5 ก) ส่วน EVA พบ T_g ที่ประมาณ -28 องศาเซลเซียส และในกรณีพอลิเมอร์ผสมสังเกตพบ T_g ในช่วง -24 ถึง -26 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาลักษณะ endothermic peak ในช่วงระหว่าง 50-90 องศาเซลเซียสของพอลิเมอร์ผสม พบว่าในช่วงแรกของพีกดังกล่าวของพอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วน copolymer ตั้งแต่ร้อยละ 50 ขึ้นไปมีลักษณะคล้าย T_g ของ copolymer โดยที่ตำแหน่งไม่เปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนการผสม จากผล T_g ของ EVA และ copolymer ในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนของการผสมนี้เอง ทำให้สรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมกลุ่มนี้จัดเป็น immiscible blend

นอกจากนี้ รูปที่ 4.5 ข ยังแสดงให้เห็นว่าผลึกของ EVA ที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก (melting temperature, T_m) ต่ำกว่ากรณีของ EVA บริสุทธิ์ นั่นคือ T_m ของ EVA บริสุทธิ์เกิดที่ 84 องศาเซลเซียส แต่ T_m ของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 75 มีค่า 80 องศาเซลเซียส ซึ่งการลดลงของ T_m ของ EVA ในพอลิเมอร์ผสม

สอดคล้องกับการลดลงของ T_c ที่สังเกตพบในช่วงการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.5 ก) อย่างไรก็ตามดีพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ตั้งแต่ร้อยละ 50 ขึ้นไป จะสังเกตพบ endothermic peak ในช่วงอุณหภูมิ 140-180 องศาเซลเซียส ซึ่งเชื่อว่าเป็น melting peak ของผลึกที่เกิดจาก copolymer ซึ่งสังเกตไม่พบ melting peak ดังกล่าวในกรณี copolymer บริสุทธิ์ จึงสรุปได้ว่า EVA ที่เติมลงไป ทำหน้าที่เป็น nucleating agent ให้กับ copolymer ทำให้เกิดผลึกได้เร็วขึ้น



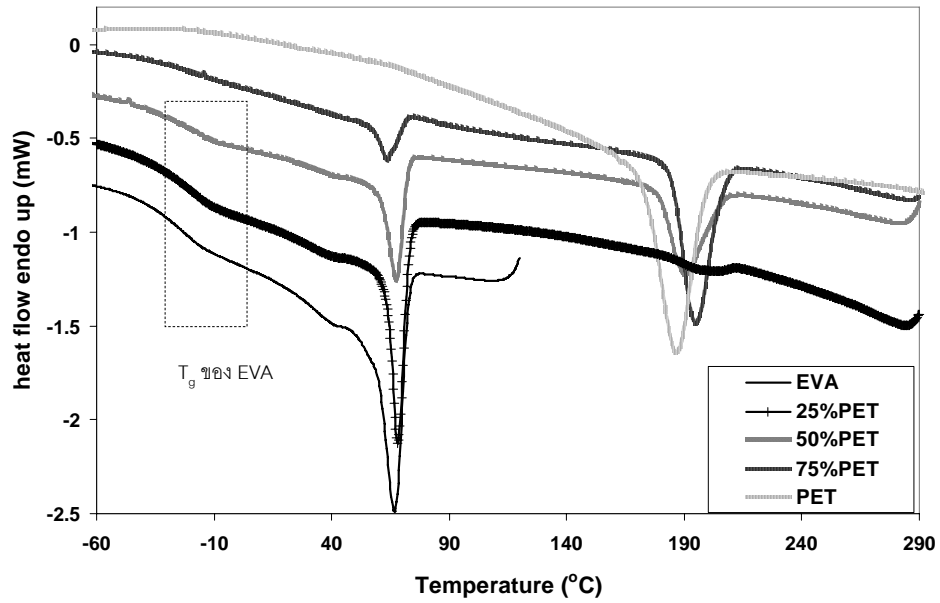
รูปที่ 4.5 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ

EVA ที่มีปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 ตามลำดับ

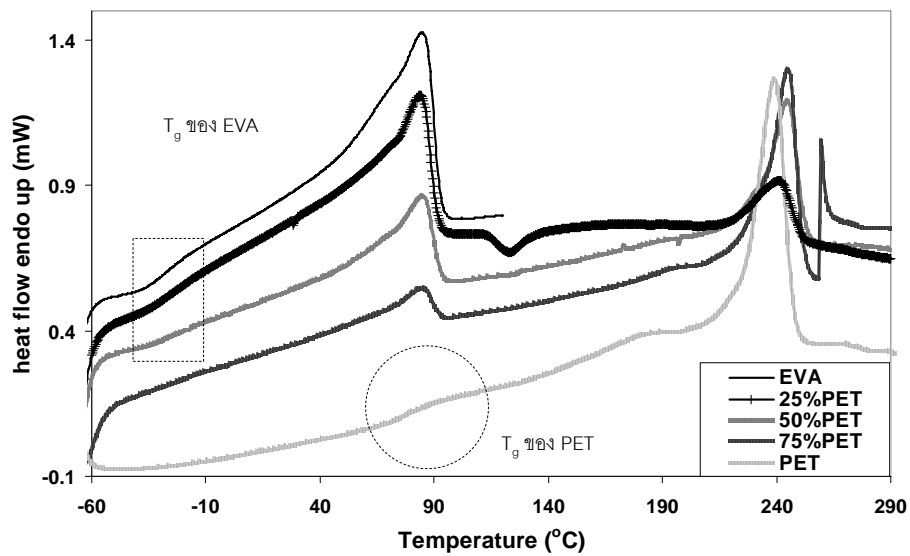
(ก) จากช่วงการลดอุณหภูมิ (กราฟจากล่างไปบน)

(ข) จากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สอง (กราฟจากบนลงล่าง)

(ก)



(ข)

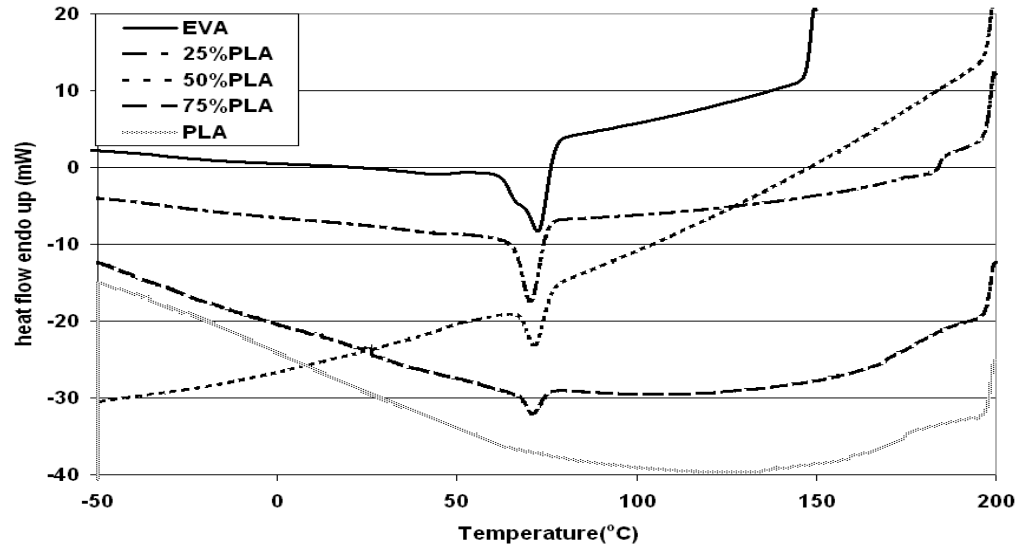


รูปที่ 4.6 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA ที่ปริมาณ PET เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 ตามลำดับ
 (ก) จากช่วงการลดอุณหภูมิ (กราฟจากล่างไปบน)
 (ข) จากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สอง (กราฟจากบนลงล่าง)

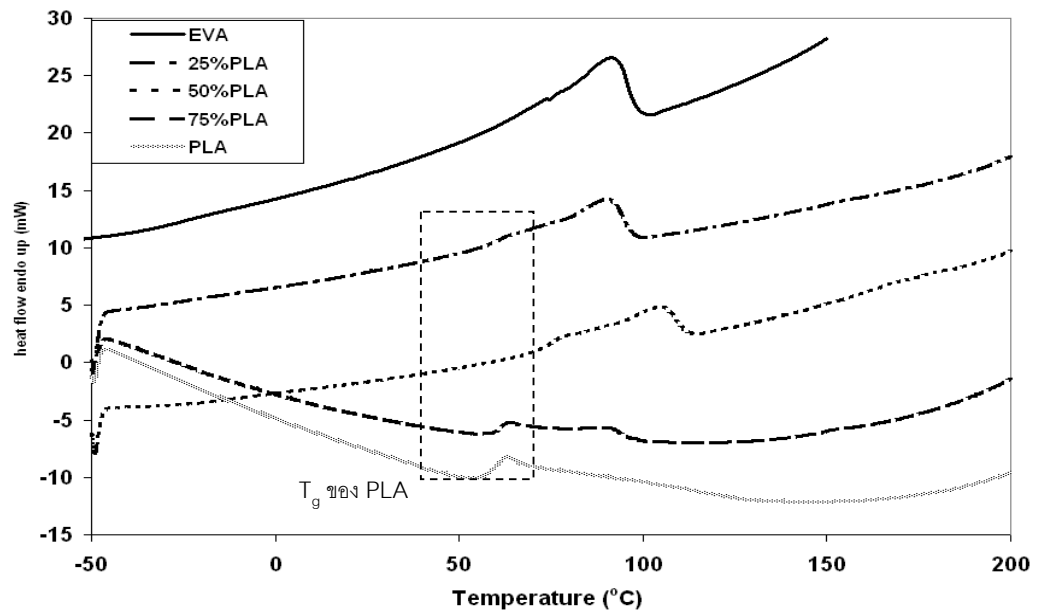
เมื่อพิจารณาค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA จากรูปที่ 4.6 พบ T_g ของ EVA ที่ประมาณ -24 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.6 ก และ 4.6 ข) ส่วน T_g ของ PET พบที่ 77 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.6 ข) ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ EVA ตั้งแต่ร้อยละ 50 ขึ้นไปพบ T_g ในช่วง -25 ถึง -28 องศาเซลเซียสทั้งในขั้นการลดอุณหภูมิและการให้ความร้อน ซึ่งคาดว่าเป็น T_g ของ EVA และเนื่องจาก T_g ของ PET เกิดที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับ T_c และ T_m ของ EVA จึงไม่สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลง T_g ของ PET ได้ แต่จากผล T_g ของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณ EVA ที่เติมลงไป แสดงว่าพอลิเมอร์ผสมของ PET กับ EVA เป็น immiscible blend เช่นเดียวกับกรณี copolymer ผสม EVA

เมื่อพิจารณา crystallization peaks และ melting peaks จากรูปที่ 4.6 ก และ 4.6 ข ตามลำดับ พบว่าปริมาณ PET ในพอลิเมอร์ผสมมีอิทธิพลต่อ T_c และ T_m ของพอลิเมอร์ผสม คล้ายกับกรณี copolymer ผสม EVA กล่าวคือ จากรูปที่ 4.6 ก พบ T_c ของ EVA และ PET ที่ 67 และ 186 องศาเซลเซียสตามลำดับ แต่ในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ PET เพิ่มขึ้นพบว่า T_c ที่เกิดจากส่วนของ EVA มีค่าลดลง (จาก 67 เป็น 63 องศาเซลเซียส) ส่วน T_c ที่เกิดจากส่วนของ PET มีค่าสูงขึ้น (จาก 198 เป็น 206 องศาเซลเซียส) และจากรูป 4.6 ข พบ T_m ของ EVA และ PET ที่ 84 และ 238 องศาเซลเซียสตามลำดับ แต่ในกรณีพอลิเมอร์ผสมแม้ว่า T_m ของ EVA ในทุกอัตราส่วนผสมมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ T_m ของ PET ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าระหว่าง 241-244 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่า T_m ของ PET บริสุทธิ์

(ก)



(ข)



รูปที่ 4.7 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ

EVA ที่ปริมาณ PLA เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 ตามลำดับ

(ก) จากช่วงการลดอุณหภูมิ (กราฟจากล่างไปบน)

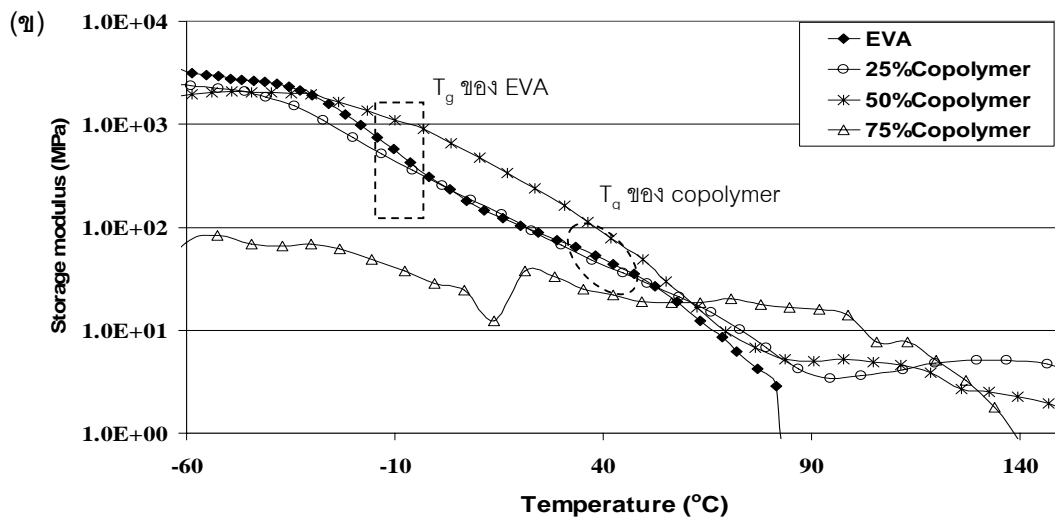
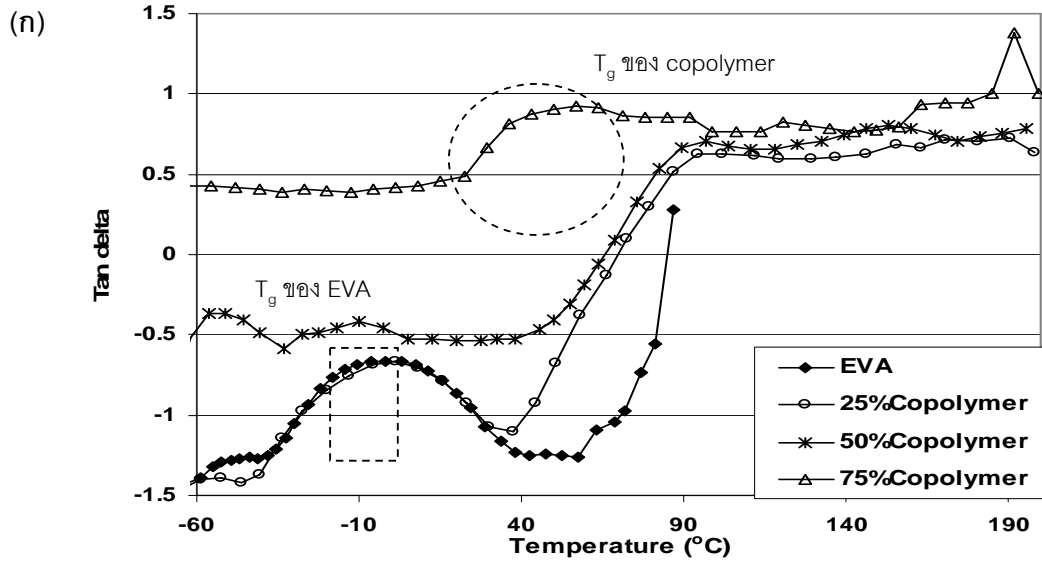
(ข) จากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สอง (กราฟจากบนลงล่าง)

จากสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ PLA ที่แสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าไม่สามารถสังเกตตำแหน่ง T_g ของ EVA ได้ชัดเจน (รูปที่ 4.7 ก และ 4.7 ข) โดยสามารถติดตามได้เพียงการเปลี่ยนแปลง T_g ของ PLA จากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สอง (รูปที่ 4.7 ข) เท่านั้น ซึ่งพบว่า T_g ของ PLA บริสุทธิ์มีค่าเป็น 64 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาลักษณะ endothermic peak ของพอลิเมอร์ผสมในช่วงระหว่าง 50 ถึง 80 องศาเซลเซียสพบลักษณะคล้าย T_g ของ PLA โดยที่ตำแหน่งไม่เปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนการผสม แสดงว่าพอลิเมอร์ผสมของ PLA กับ EVA เป็น immiscible blend เช่นเดียวกับกรณี copolymer และ PET ที่ผสมกับ EVA

เมื่อพิจารณา crystallization peaks จากรูปที่ 4.7 ก และ melting peaks จากรูปที่ 4.7 ข พบ T_c และ T_m ของ EVA ที่ 71 และ 90 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งพอลิเมอร์ผสมที่ทุกอัตราส่วนก็สามารถสังเกต T_c และ T_m เกิดขึ้นที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับ EVA บริสุทธิ์ นอกจากนี้จากการที่ไม่สังเกตพบ T_c และ T_m ของ PLA ทั้งใน PLA บริสุทธิ์และพอลิเมอร์ผสม ทำให้สรุปได้ว่า EVA ไม่สามารถช่วยส่งเสริมการเกิดผลึกให้แก่พอลิเมอร์ผสมชนิด PLA ได้ ซึ่งแตกต่างไปจากกรณี EVA ที่ผสมกับ copolymer และ PET

4.1.3 สมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของ EVA กับ copolymer, PET และ PLA จากเทคนิค DMA

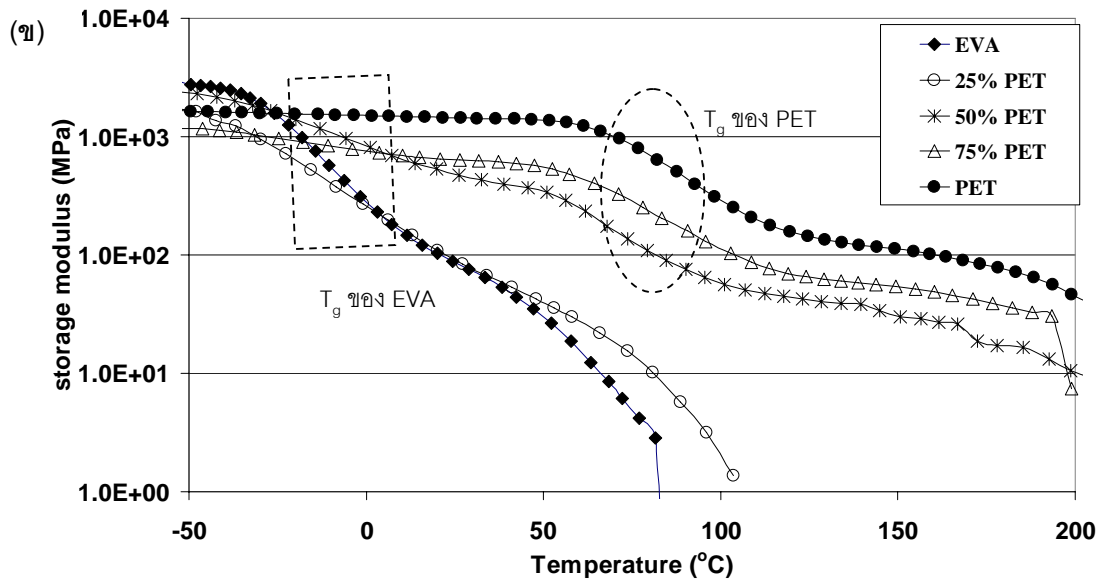
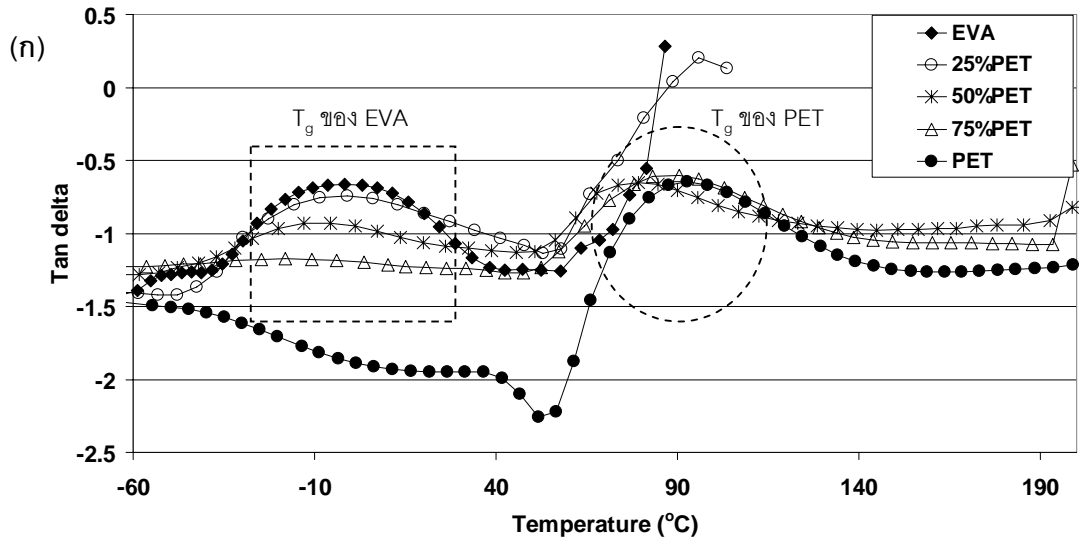
Dynamic mechanical properties ซึ่งวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง tan delta และ storage modulus กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ copolymer, PET และ PLA แสดงได้ดังรูปที่ 4.8 ถึง 4.10 ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) tan delta และ (ข) storage modulus เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA ที่ความถี่ 1Hz ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 0, 25, 50 และ 75 ตามลำดับ

จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ copolymer (รูปที่ 4.8 ก) พบว่าในกรณี EVA บริสุทธิ์สังเกตเห็นลักษณะ relaxation peak ในช่วง -35 ถึง 40 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีกที่แสดงลักษณะ T_g ของ EVA ที่อุณหภูมิประมาณ -6 องศาเซลเซียส และเมื่อเติม copolymer ในพอลิเมอร์ผสมที่สัดส่วนไม่เกินร้อยละ 50 ยังสังเกตเห็น T_g relaxation peak ในช่วงเดียวกับกรณี EVA บริสุทธิ์ แต่พื้นที่ใต้กราฟดังกล่าวจะลดลงสัมพันธ์กับปริมาณ EVA ที่ลดลงด้วย กรณีพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 75 พบว่ามีลักษณะของพีกคล้าย T_g relaxation ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 90 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเกิดจาก segmental relaxation ของสายโซ่ copolymer เนื่องจากฟิล์มของ copolymer ที่เตรียมได้มีความเปราะมาก จึงไม่สามารถทดสอบได้ ทำให้ไม่สามารถยืนยันลักษณะ T_g relaxation ของ copolymer ดังกล่าวได้

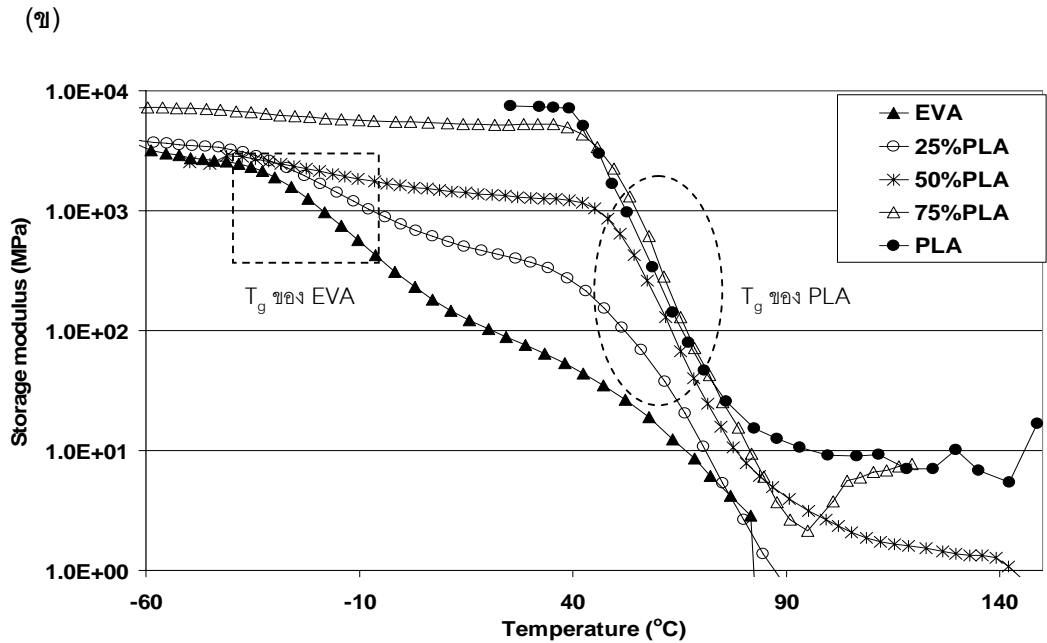
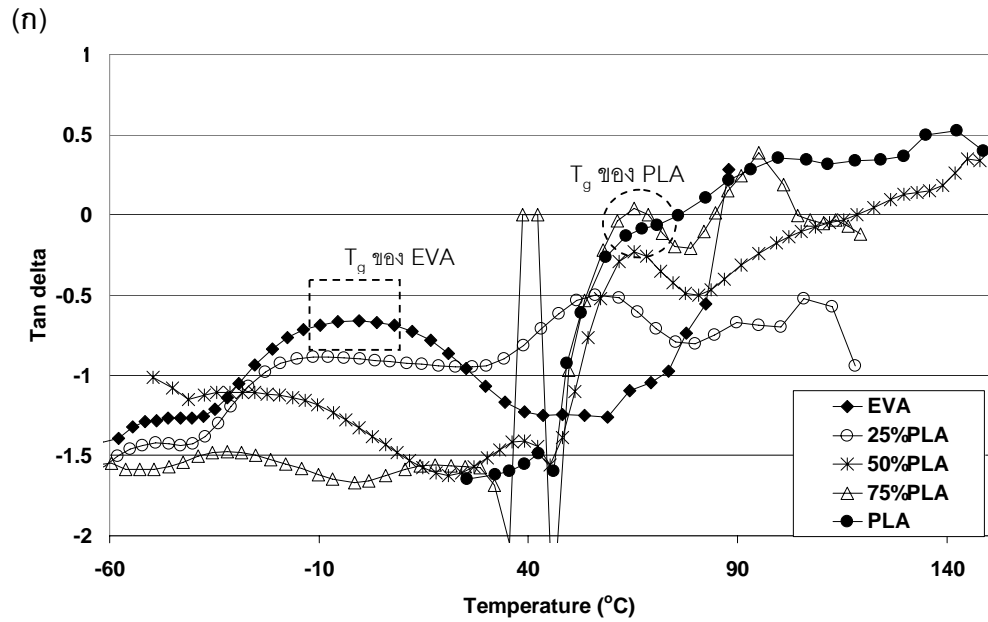
จากความสัมพันธ์ระหว่าง storage modulus กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ copolymer (รูปที่ 4.8 ข) พบว่าค่า storage modulus ของ EVA บริสุทธิ์ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะสังเกตเห็นได้ชัดเจนในช่วงอุณหภูมิ -35 ถึง 40 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับบริเวณที่พบ T_g relaxation peak ในรูปที่ 4.8 ก และ EVA จะแสดงพฤติกรรมแบบของไหลเมื่ออุณหภูมิประมาณ 83 องศาเซลเซียส สำหรับกรณีที่ผสมด้วย copolymer ร้อยละ 25 โดยน้ำหนักนั้น ลักษณะการเปลี่ยนแปลงค่า storage modulus จะคล้ายกับกรณี EVA บริสุทธิ์มาก และเมื่อเพิ่มปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 50 พบว่าค่า storage modulus ในช่วงอุณหภูมิ -35 ถึง 40 องศาเซลเซียสมีค่าสูงกว่ากรณี EVA บริสุทธิ์อย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 75 พบว่าฟิล์มของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีค่า storage modulus ที่ต่ำกว่าอัตราส่วนอื่นๆอย่างเห็นได้ชัด จึงสรุปได้ว่าในกรณีพอลิเมอร์ผสมของ copolymer กับ EVA ปริมาณ copolymer ไม่เกินร้อยละ 50



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) tan delta และ (ข) storage modulus เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA ที่ความถี่ 1Hz ที่ ปริมาณ PET ร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 ตามลำดับ

รูปที่ 4.9 ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\tan \delta$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 Hz ของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ EVA พบว่า EVA และ PET บริสุทธิ์มี T_g relaxation peak ที่ -6 และ 87 องศาเซลเซียสตามลำดับ และในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ PET ร้อยละ 50 สังเกตพบ relaxation peak เกิดขึ้นเป็นสองช่วงอย่างชัดเจน โดยในช่วงแรกระหว่าง -35 ถึง 40 องศาเซลเซียส และช่วงที่สองระหว่าง 55 ถึง 130 องศาเซลเซียส ซึ่งเชื่อว่าเป็น T_g relaxation ของ PET และ EVA ตามลำดับ

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.9 ข ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง storage modulus กับอุณหภูมิ พบค่า T_g ของ EVA และ PET สอดคล้องกับค่าที่ได้กราฟ $\tan \delta$ คือที่ประมาณ -6 และ 87 องศาเซลเซียสตามลำดับ สำหรับกรณีพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ PET ตั้งแต่ร้อยละ 50 ขึ้นไป พบการเปลี่ยนแปลงความชันเกิดขึ้นสองขั้นคือที่ใกล้เคียงกับการเปลี่ยนแปลงความชันของ EVA บริสุทธิ์และช่วงการเปลี่ยนแปลงความชันของ PET สอดคล้องกับผลที่ได้จากกราฟ $\tan \delta$ ดังนั้นจากผลของ T_g ของพอลิเมอร์ผสมที่เกิดขึ้นสองตำแหน่ง และค่าไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณการผสม จึงสามารถสรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมของ PET และ EVA เป็น immiscible blend และจากผลของ storage modulus พบว่า PET มี storage modulus ที่สูงกว่า EVA มาก ดังนั้นเมื่อทำการผสม PET กับ EVA จะทำให้ค่า storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้นตามปริมาณของ PET ต่างจากกรณีพอลิเมอร์ผสมของ copolymer กับ EVA ที่ค่า storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมที่ดีที่สุดจะใกล้เคียงกับค่า storage modulus ของ EVA เท่านั้น



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) tan delta และ (ข) storage modulus เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EVA ที่ความถี่ 1Hz ที่ปริมาณ PLA ร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 ตามลำดับ

รูปที่ 4.10 ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\tan \delta$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 Hz ของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EVA พบลักษณะ T_g relaxation peak ของ EVA และ PLA ที่ -6 และ 63 องศาเซลเซียสตามลำดับ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมไม่สามารถสรุป T_g ของ EVA ได้ชัดเจน เนื่องจาก PLA พบ relaxation หลายช่วง ซึ่งบางช่วงซ้อนทับกับ relaxation ของ EVA เช่นเดียวกับที่ T_g relaxation peak ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมไม่สามารถสรุปค่าได้เช่นกัน เนื่องจากซ้อนทับกับช่วงการหลอมของ EVA แต่จากการพิจารณารูปที่ 4.11 ข ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง storage modulus กับอุณหภูมิ พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EVA มี T_g สองตำแหน่งที่ใกล้เคียงกับ T_g ของ EVA และ PLA บริสุทธิ์ โดยค่าไม่เปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณการผสม ทำให้สรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ EVA เป็น immiscible blend

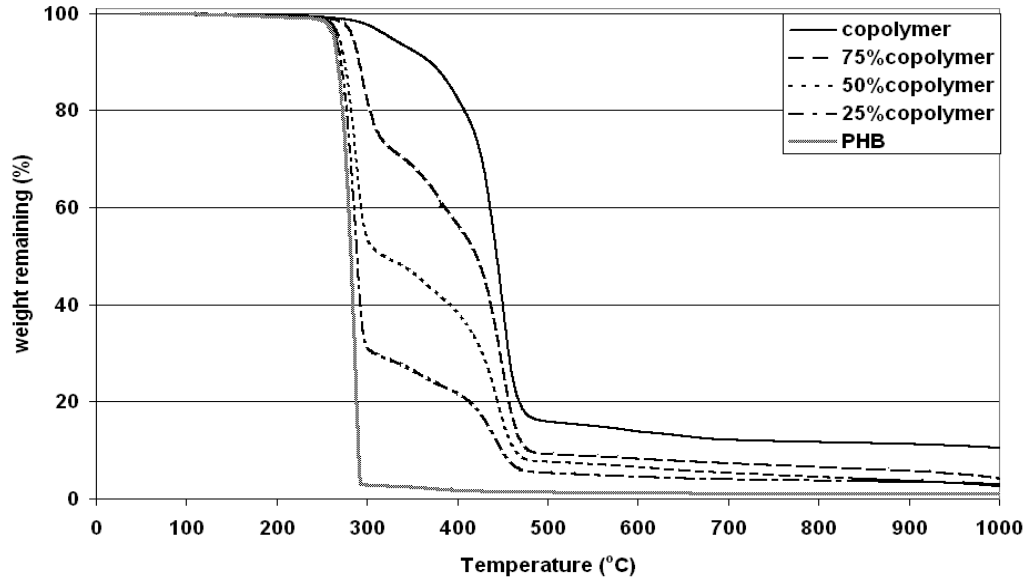
สำหรับ storage modulus ของ PLA ผสม EVA จากรูปที่ 4.11 ข พบว่า storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าระหว่าง storage modulus ของ PLA และ EVA โดยค่าจะลดลงตามปริมาณ PLA ที่ลดลง เช่นเดียวกับการผสม PET กับ EVA

4.2 พอลิเมอร์ผสมของพอลิแลกติกแอซิดโคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PLA-co-PET) กับ พอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS)

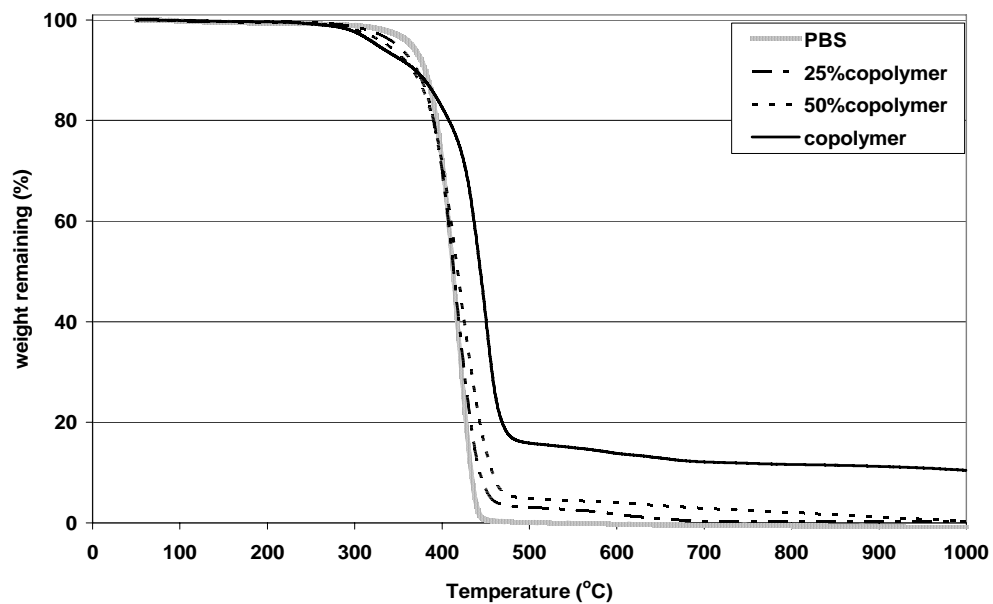
4.2.1 เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB และ PBS ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

รูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละน้ำหนักคงเหลือกับอุณหภูมิที่ทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB และ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS จากรูปที่ 4.11 พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของ PHB ซึ่งเป็นแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของ copolymer ซึ่งเป็นแอลิฟาติก-เอโรมาติกโคพอลิเอสเทอร์ สำหรับพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการสลายตัวสองขั้น ขั้นแรกใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของ PHB ส่วนขั้นที่สองใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของ copolymer โดยสัดส่วนของการสลายตัวดังกล่าวจะสัมพันธ์กับปริมาณ copolymer ต่อ PHB เมื่อปริมาณ PHB มากขึ้น สัดส่วนโดยน้ำหนักที่เกิดการสลายตัวทางความร้อนในช่วงแรกจะมากขึ้นด้วย ดังนั้นการผสม PHB กับ copolymer จึงไม่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนแก่พอลิเมอร์ผสมซึ่งแตกต่างจากกรณีการผสม EVA กับ copolymer อย่างเห็นได้ชัด

เสถียรภาพทางความร้อนของ copolymer ที่ผสมกับ PBS (รูปที่ 4.12) แสดงให้เห็นว่าการผสม PBS กับ copolymer จะช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนแก่พอลิเมอร์ผสมในช่วงแรกเท่านั้น (ช่วงการสลายตัวไม่เกินร้อยละ 10)



รูปที่ 4.11 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 (เส้นกราฟจากซ้ายไปขวา) ตามลำดับ



รูปที่ 4.12 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50 และ 100 (เส้นกราฟจากซ้ายไปขวา) ตามลำดับ

สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า heat flow กับ อุณหภูมิของ copolymer ที่ผสมกับ PHB และ PBS แสดงดังรูปที่ 4.13 และ 4.14 ตามลำดับ

จาก DSC thermogram ของ copolymer ที่ผสมกับ PHB ทั้งที่บันทึกระหว่างการลด อุณหภูมิ (รูปที่ 4.13 ก) และการให้ความร้อนครั้งที่สอง (รูปที่ 4.13 ข) สังเกตพบ T_g ของ PHB และ copolymer ที่ -15 และ 66 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในกรณีพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 ในช่วงการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.13 ก) พบ T_g เกิดขึ้น สองตำแหน่งที่ใกล้เคียงกับ T_g ของ PHB และ copolymer กล่าวคือที่ -1 และ 52 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25 สังเกตได้เพียง T_g ที่ใกล้เคียง กับ T_g ของ PHB คือที่ -9 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 75 พบ T_g ที่ 50 องศาเซลเซียสซึ่งใกล้เคียงกับ T_g ของ copolymer

จากช่วงการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.13 ก) สังเกตพบ T_c เฉพาะใน PHB บริสุทธิ์เท่านั้นที่ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แต่เมื่อพิจารณาจากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สองของพอลิเมอร์ผสม (รูปที่ 4.13 ข) จะพบ crystallization peak เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อย ละ 25, 50 และ 75 ที่อุณหภูมิ 50, 56 และ 63 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากการที่ไม่สังเกตพบ T_c ของพอลิเมอร์ผสมในช่วงการลดอุณหภูมิแต่สังเกตได้จากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สอง และค่า T_c ที่พบสูงกว่า T_c ของ PHB บริสุทธิ์อย่างเห็นได้ชัด แสดงว่า copolymer มีส่วนเข้าไปรบกวนการ เกิดผลึกของ PHB ในพอลิเมอร์ผสม

จากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สองในรูปที่ 4.13 ข สังเกตพบ T_g ของ PHB และ copolymer ที่ -13 และ 65 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จากช่วงการลด อุณหภูมิ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25, 50 และ 75 พบ T_g ที่ -4, -1 และ 2 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ copolymer อย่างไรก็ตามไม่สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลง T_g ของ copolymer ในพอลิเมอร์ผสมได้เนื่องจากใกล้เคียงกับ พิก T_c ของ PHB

เมื่อพิจารณา T_m จากรูปที่ 4.13 ข พบว่า T_m ของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าสูงกว่า T_m ของ PHB และค่าจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ copolymer ที่เพิ่มขึ้น กล่าวคือ T_m ของ PHB เกิดที่ 129 องศา เซลเซียส ในขณะที่ T_m ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25, 50 และ 75 เกิดที่ 139 ถึง 147 องศาเซลเซียสตามลำดับ อย่างไรก็ตามก็ยังคงสังเกตเห็น endothermic peak ในช่วง อุณหภูมิ 150-180 องศาเซลเซียส ซึ่งเชื่อว่าเป็น melting peak ของผลึกที่เกิดจาก copolymer ซึ่ง สังเกตไม่พบในกรณี copolymer บริสุทธิ์ จึงสรุปได้ว่า PHB ที่เติมลงไป ทำหน้าที่เป็น nucleating agent ให้กับ copolymer ทำให้เกิดผลึกได้เร็วขึ้น

ดังนั้นจากผล T_g ของพอลิเมอร์ผสมที่เกิดขึ้นสองตำแหน่ง และค่า T_g ของ PHB ที่สังเกต ได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ copolymer จึงสรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHB กับ copolymer มีความเข้ากันได้บางส่วน (partially miscible blend)

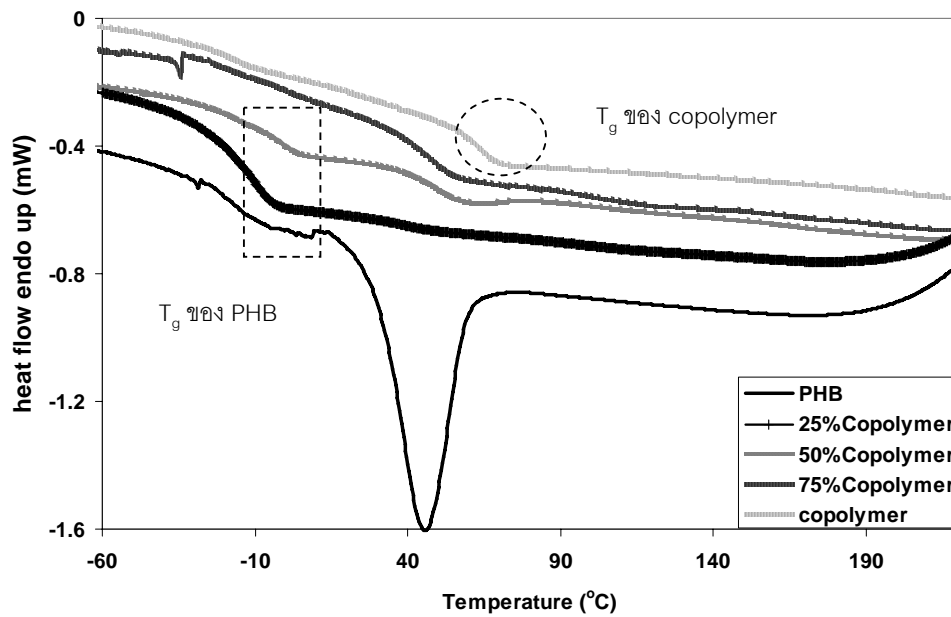
จากรูปที่ 4.14 ก และ 4.14 ข พบ T_g ของ PBS และ copolymer ที่ประมาณ -41 และ 65 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สำหรับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS ที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25 และ 50 สังเกตพบ T_g เพิ่มขึ้นตามปริมาณ copolymer ในช่วงการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.14 ก) กล่าวคือพบ T_g ที่ตำแหน่ง -37 และ -19 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อย่างไรก็ตามไม่สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลง T_g ของ copolymer ในพอลิเมอร์ผสมได้ เนื่องจากเกิดขึ้นในช่วงเดียวกับ T_c และ T_m ของ PBS

จากช่วงการลดอุณหภูมิ (รูปที่ 4.14 ก) พบ T_c ของ PBS ที่ 41 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมนั้นสังเกตพบ T_c เฉพาะในกรณีที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25 โดยตำแหน่ง T_c แตกต่างจาก T_c ของ PBS อย่างมากคือพบที่ -0.7 องศาเซลเซียส และในช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สอง (รูปที่ 4.14 ข) ยังคงพบ T_c ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามไม่ปรากฏ T_c ทั้งในขั้นตอนการลดอุณหภูมิและให้ความร้อนครั้งที่สองในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 แสดงว่า copolymer มีส่วนเข้าไปรบกวนการเกิดผลึกของ PBS อย่างมาก

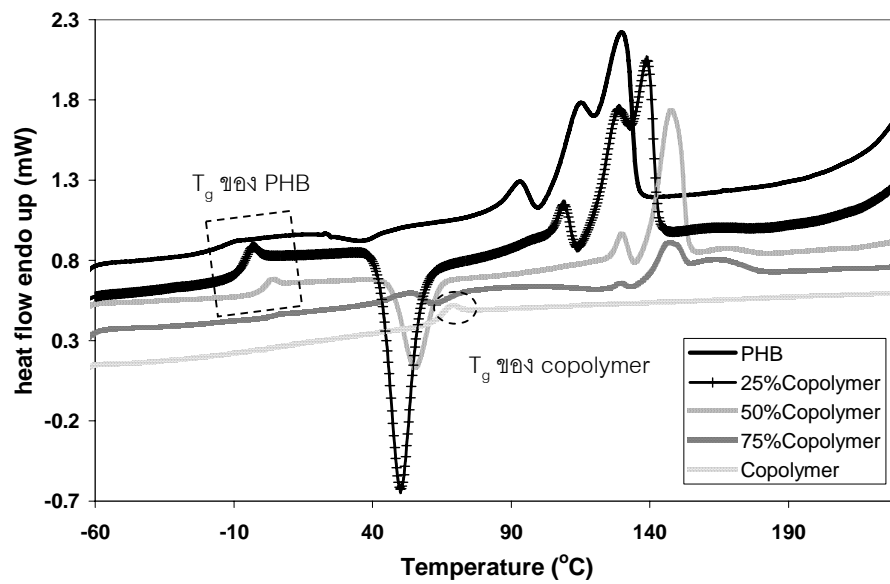
เมื่อพิจารณา T_m จากรูปที่ 4.18 ข พบว่า T_m ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25 จะมีค่าต่ำกว่า T_m ของ PBS กล่าวคือ T_m ของ PBS เกิดที่ 94 องศาเซลเซียส ในขณะที่ T_m ของพอลิเมอร์ผสมเกิดที่ 88 องศาเซลเซียส สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 ไม่สังเกตพบ T_m

ดังนั้นจากผล T_g ของ PBS ในพอลิเมอร์ผสมที่สูงขึ้นตามปริมาณ copolymer โดยค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจนมากกว่าในกรณีพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHB กับ copolymer และพฤติกรรมของการเกิดผลึกของ PBS ที่เปลี่ยนแปลงไปอย่างมากเมื่อปริมาณ copolymer เพิ่มขึ้น จึงทำให้เชื่อว่า PBS และ copolymer มีความเข้ากันได้บางส่วน และอาจสรุปได้ว่าเข้ากันได้มากกว่ากรณีพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PHB กับ copolymer

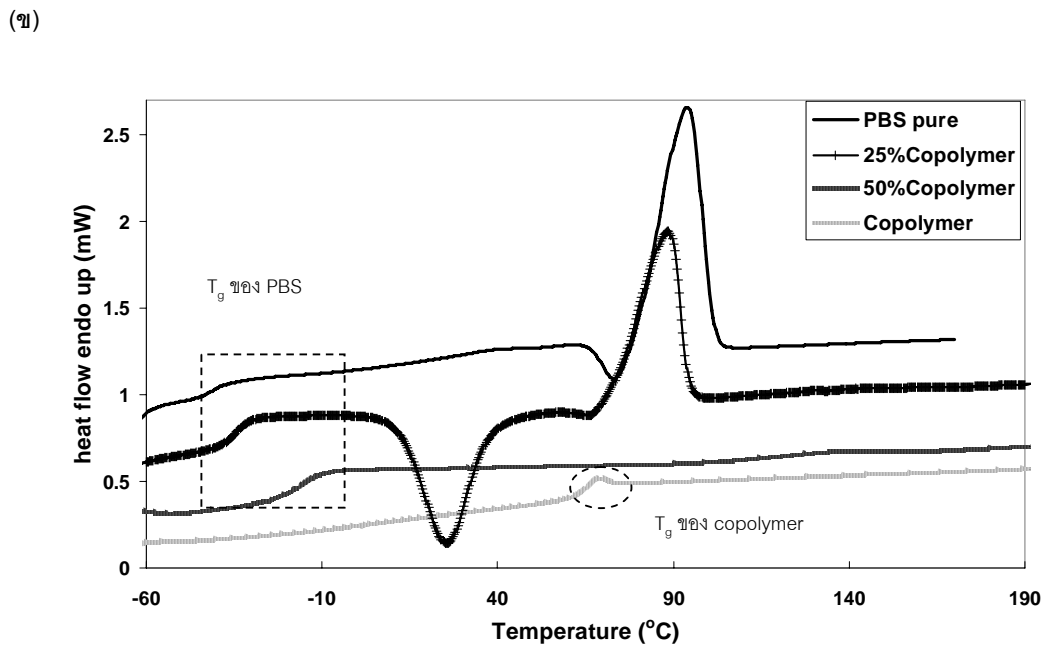
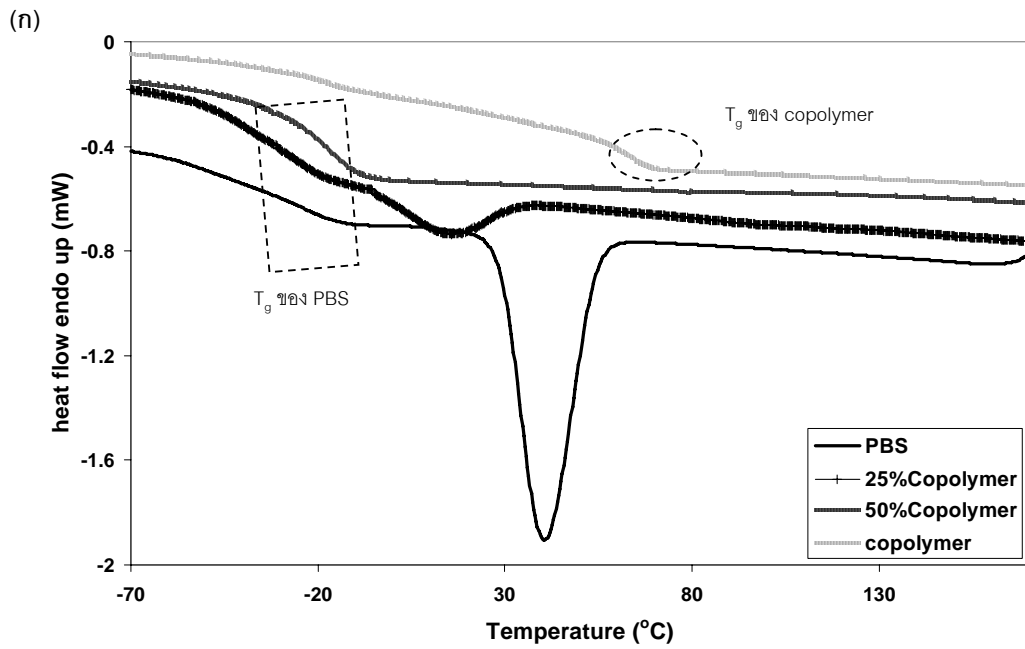
(ก)



(ข)



รูปที่ 4.13 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50, 75 และ 100 ตามลำดับ
 (ก) จากช่วงการลดอุณหภูมิ (กราฟจากล่างไปบน)
 (ข) จากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สอง (กราฟจากบนลงล่าง)



รูปที่ 4.14 สมบัติทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS ที่ปริมาณ copolymer เป็นร้อยละ 0, 25, 50 และ 100 ตามลำดับ
 (ก) จากช่วงการลดอุณหภูมิ (กราฟจากล่างไปบน)
 (ข) จากช่วงการให้ความร้อนครั้งที่สอง (กราฟจากบนลงล่าง)

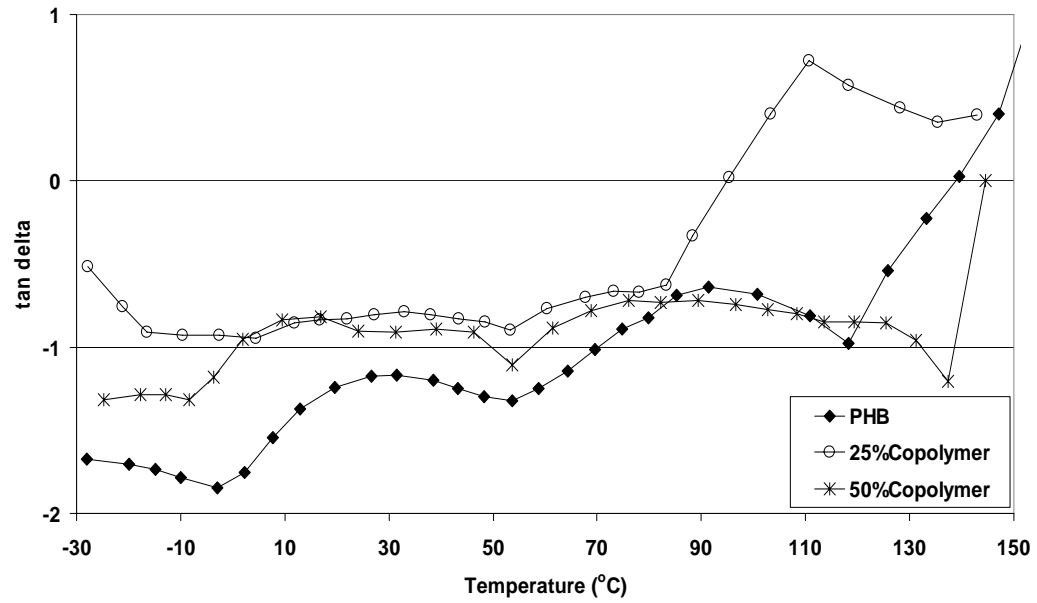
4.2.3 สมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิด โคเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PLA-co-PET) กับพอลิ 3-ไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) จากเทคนิค DMA

ความสัมพันธ์ระหว่าง $\tan \delta$ และ storage modulus เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 Hz ของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB และ PBS แสดงดังรูปที่ 4.15 และ 4.16 ตามลำดับ

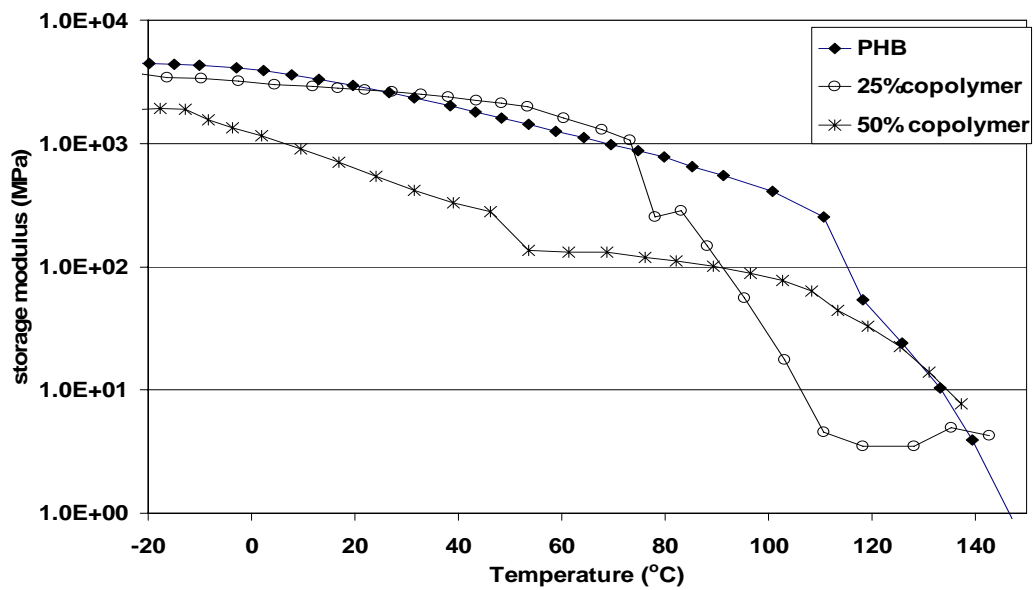
จากรูปที่ 4.15 ก ซึ่งแสดงค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิตดสอบต่างๆของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB พบลักษณะ T_g relaxation peak ของ PHB ที่ประมาณ 18 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25 และ 50 นั้น ไม่สามารถสรุปผลของ T_g relaxation peak ที่สัมพันธ์กับอัตราส่วนผสมได้ชัดเจน ค่า storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมที่เปรียบเทียบกับ PHB บริสุทธิ์ ดังรูปที่ 4.14 ข แสดงให้เห็นว่ามอดูลัสในช่วงอุณหภูมิที่ไม่สูงกว่า 80 องศาเซลเซียสของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ไม่มากกว่าร้อยละ 25 มีค่าใกล้เคียงกับของ PHB บริสุทธิ์

สำหรับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS สังเกตพบ T_g relaxation ในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 20 องศาเซลเซียส ทั้งใน PBS บริสุทธิ์และพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ copolymer ร้อยละ 25 (รูปที่ 4.16 ก และ ข) จากการพิจารณาค่า storage modulus พบว่าการเติม copolymer เพียงร้อยละ 25 ส่งผลให้มอดูลัสที่อุณหภูมิต่ำกว่า 30 องศาเซลเซียสต่ำกว่า PBS บริสุทธิ์ ในขณะที่การเติม copolymer ร้อยละ 50 ส่งผลต่อความแข็งแรงของพอลิเมอร์ผสมอย่างเห็นได้ชัดตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบ

(ก)



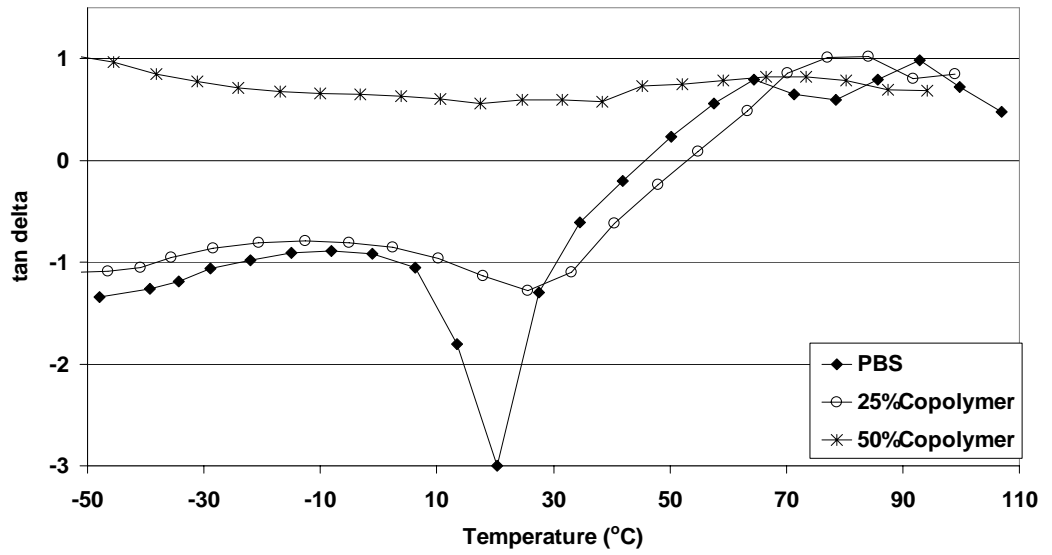
(ข)



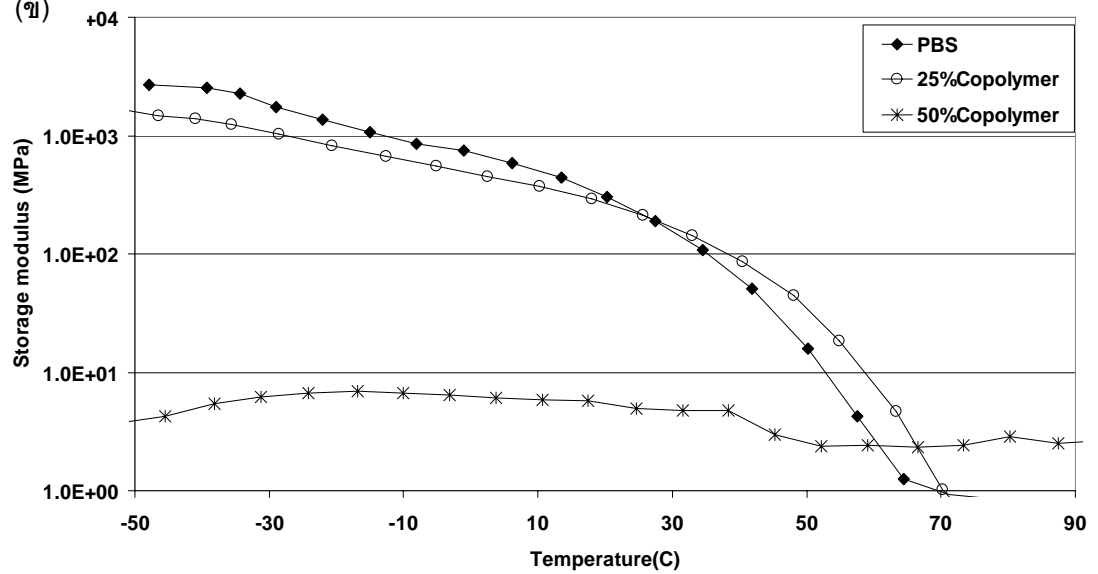
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) $\tan \delta$ และ (ข) storage modulus

เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ความถี่ 1Hz
ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 0, 25 และ 50 ตามลำดับ

(ก)



(ข)

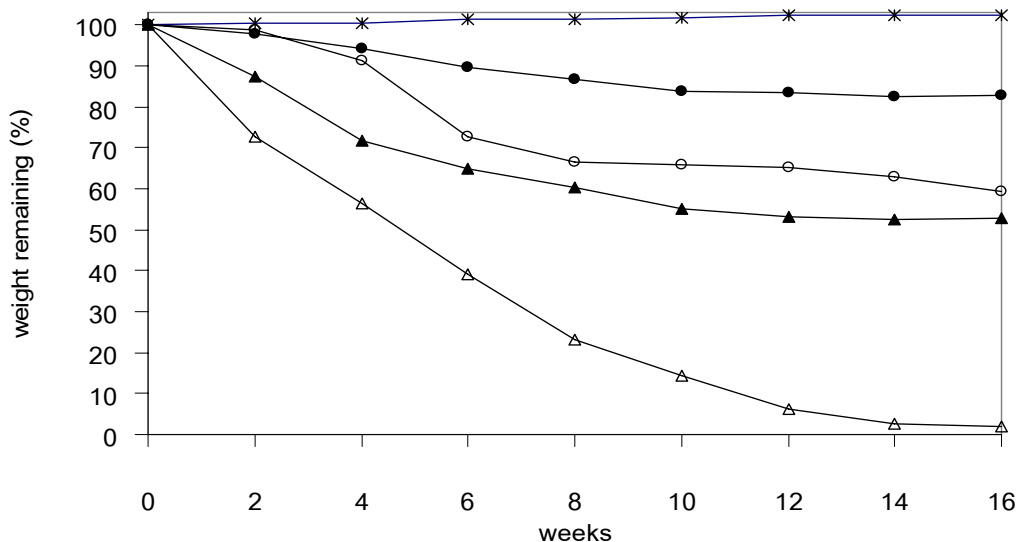


รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) tan delta และ (ข) storage modulus เทียบกับอุณหภูมิที่ทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS ที่ความถี่ 1Hz ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 0, 25, และ 50 ตามลำดับ

4.3 ความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์ผสม

4.3.1 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชั้นทดสอบหลังแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่

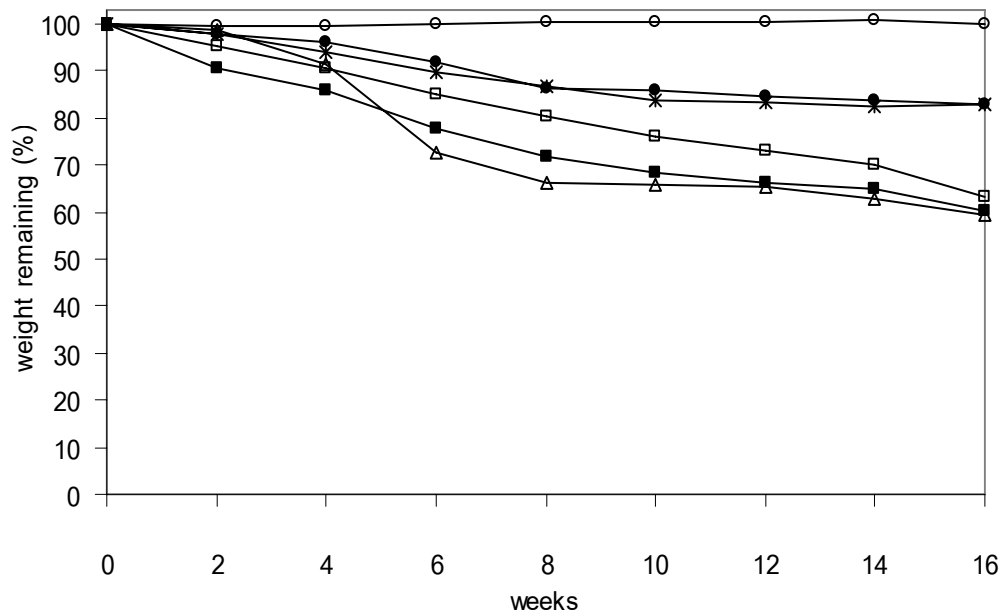
60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือเทียบกับเวลาที่ทดสอบความสามารถในการถูก

ไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ : EVA (*), PLA (Δ), copolymer (O) และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ copolymer (●) และ PLA (▲) โดยมีสัดส่วน EVA ร้อยละ 50

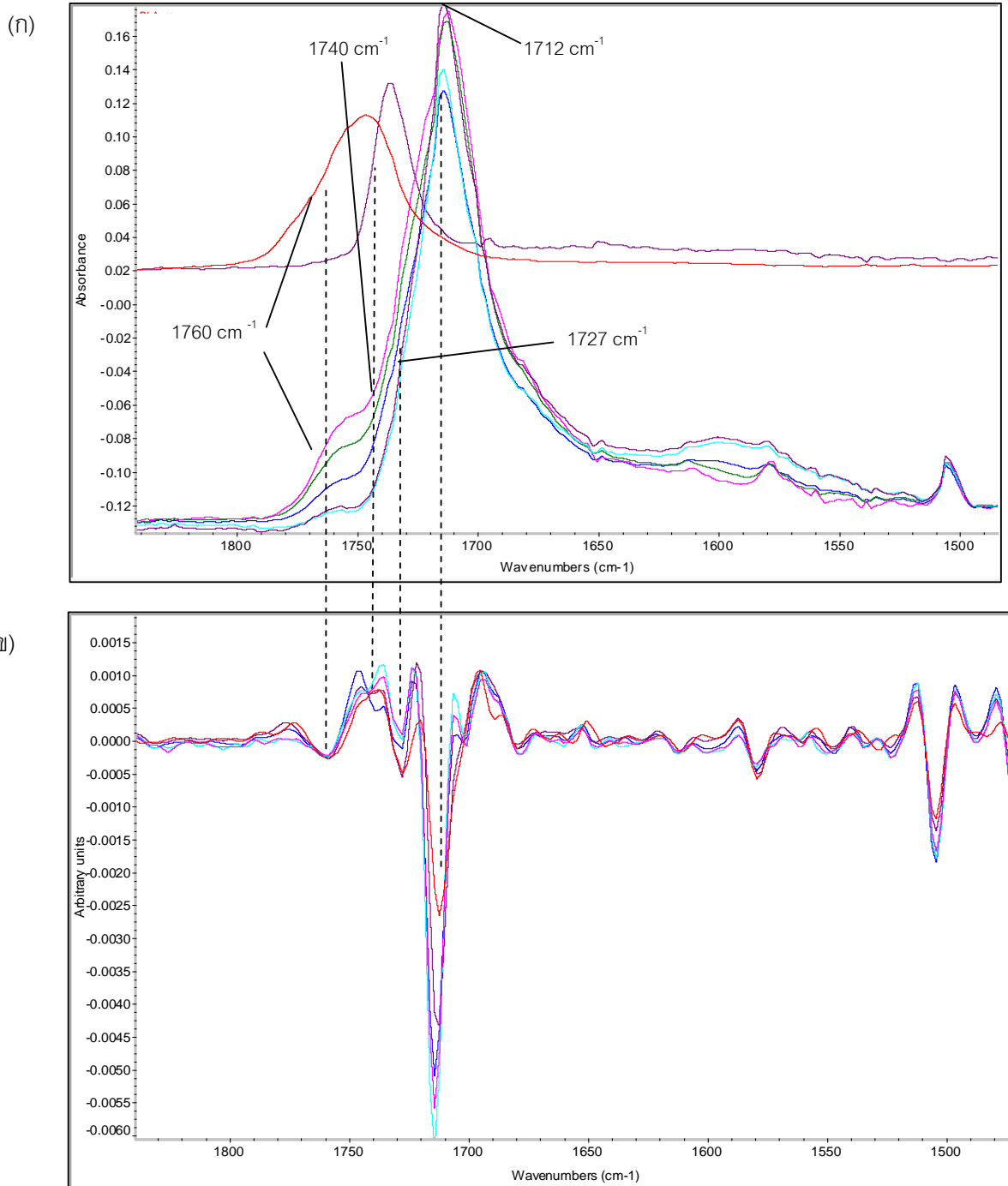
เมื่อพิจารณาร้อยละน้ำหนักคงเหลือที่สัปดาห์ต่างๆหลังทดสอบแช่ฟิล์ม PLA บริสุทธิ์ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 (รูปที่ 4.17) พบว่าน้ำหนักลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยหลัง 16 สัปดาห์น้ำหนักของฟิล์ม PLA บริสุทธิ์มีค่าน้อยมาก ในขณะที่ copolymer พบว่าน้ำหนักจะค่อยๆลดลงตามเวลาและเริ่มไม่เปลี่ยนแปลงหลังสัปดาห์ที่ 12 ในขณะที่พบว่าน้ำหนักของฟิล์ม EVA ไม่เปลี่ยนแปลงเลย จึงสรุปได้ว่าความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสของ PLA มากกว่า copolymer และ EVA ตามลำดับ ดังนั้นการผสม EVA กับ copolymer และ PLA จึงทำให้ความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวลดลง ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 4.17 การผสม EVA ร้อยละ 50 กับ PLA และ copolymer นั้นส่งผลให้น้ำหนักคงเหลือหลัง 16 สัปดาห์ของพอลิเมอร์ผสมทั้งสองกลุ่มมีค่าเป็นร้อยละ 50 และ 80 ตามลำดับ



รูปที่ 4.18 ร้อยละน้ำหนักคงเหลือเทียบกับเวลาที่ทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ : PHB (O), PBS (□), copolymer (Δ) และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA (*), PHB (●) และ PBS (■) โดยมีสัดส่วน copolymer ร้อยละ 50

รูปที่ 4.18 แสดงความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB และ PBS ทั้งนี้พบว่าน้ำหนักของฟิล์ม PHB บริสุทธิ์ไม่เปลี่ยนแปลงตลอดช่วงเวลาที่ทดสอบ ในขณะที่น้ำหนักของฟิล์ม PBS บริสุทธิ์ลดลงเรื่อยๆเมื่อเวลามากขึ้น โดยหลัง 16 สัปดาห์พบว่ามือน้ำหนักคงเหลือร้อยละ 63 จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าน้ำหนักของฟิล์ม copolymer ลดลงอย่างเห็นได้ชัดในช่วงแรก (สัปดาห์ที่ 2 ถึง 8) เริ่มไม่เปลี่ยนแปลงหลังสัปดาห์ที่ 12 ดังนั้นการผสม copolymer ด้วย PHB ปริมาณร้อยละ 50 ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสลดลง มีลักษณะคล้ายกรณี copolymer แต่น้ำหนักคงเหลือหลัง 16 สัปดาห์ของพอลิเมอร์ผสมมีค่ามากกว่า ในขณะที่เมื่อผสม copolymer กับ PBS พบว่าน้ำหนักจะลดลงเรื่อยๆเมื่อเวลามากขึ้น โดยสัปดาห์ที่ 16 พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีน้ำหนักคงเหลือร้อยละ 60 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าน้ำหนักที่หายไปของ copolymer บริสุทธิ์

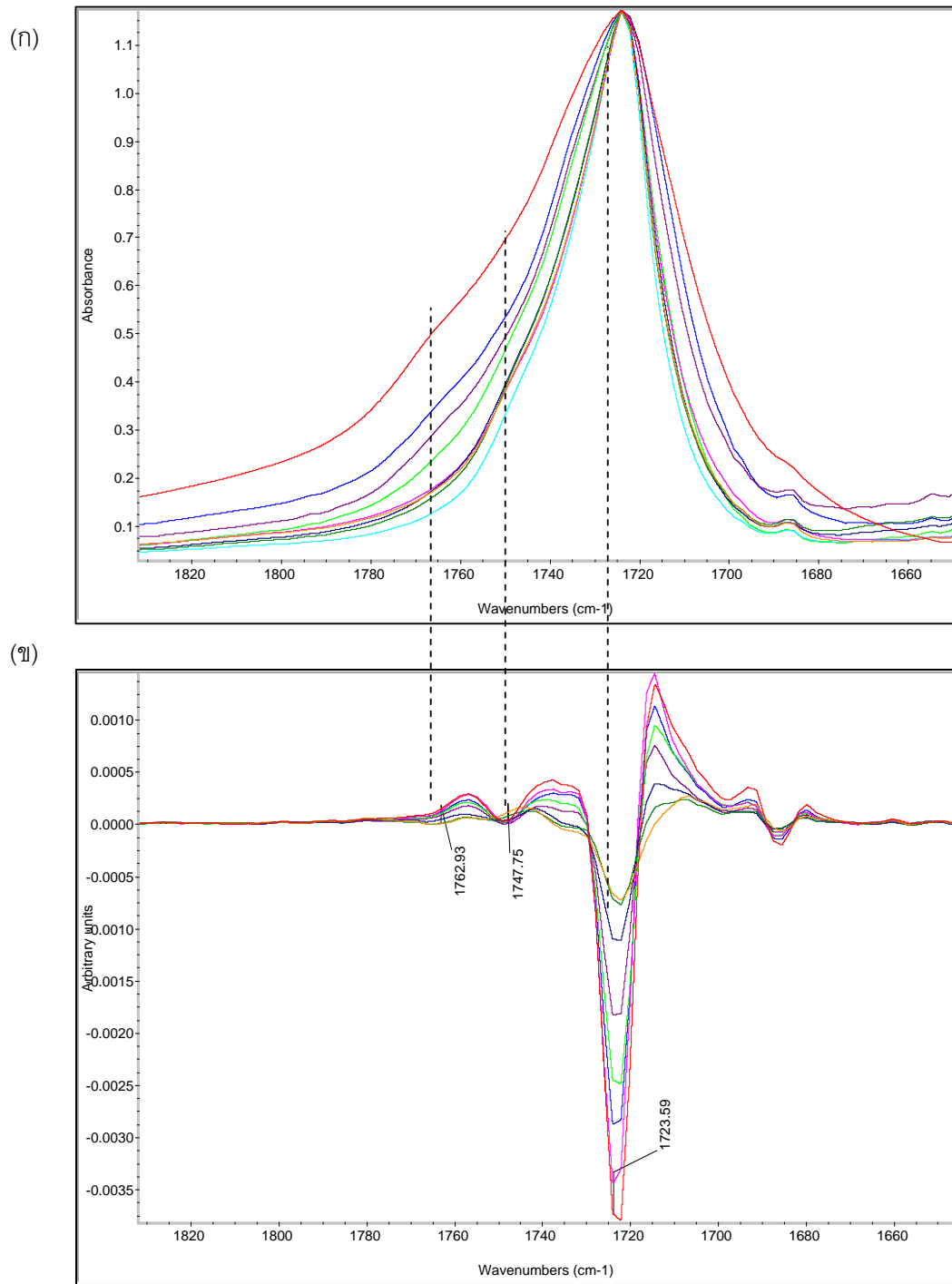
4.3.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ผสมหลังถูกไฮโดรไลซิสด้วยเทคนิค FTIR



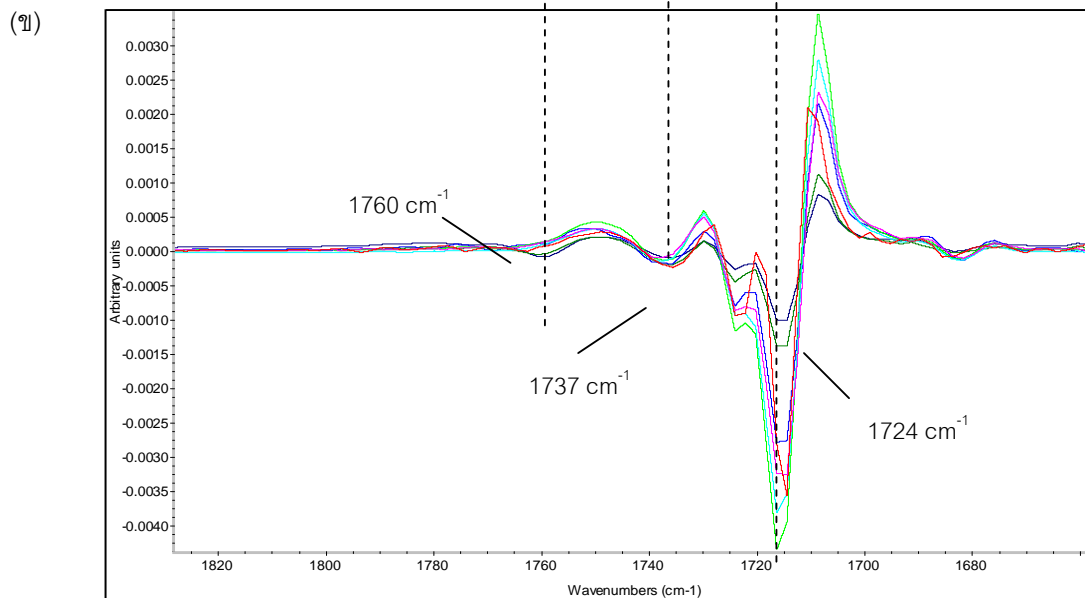
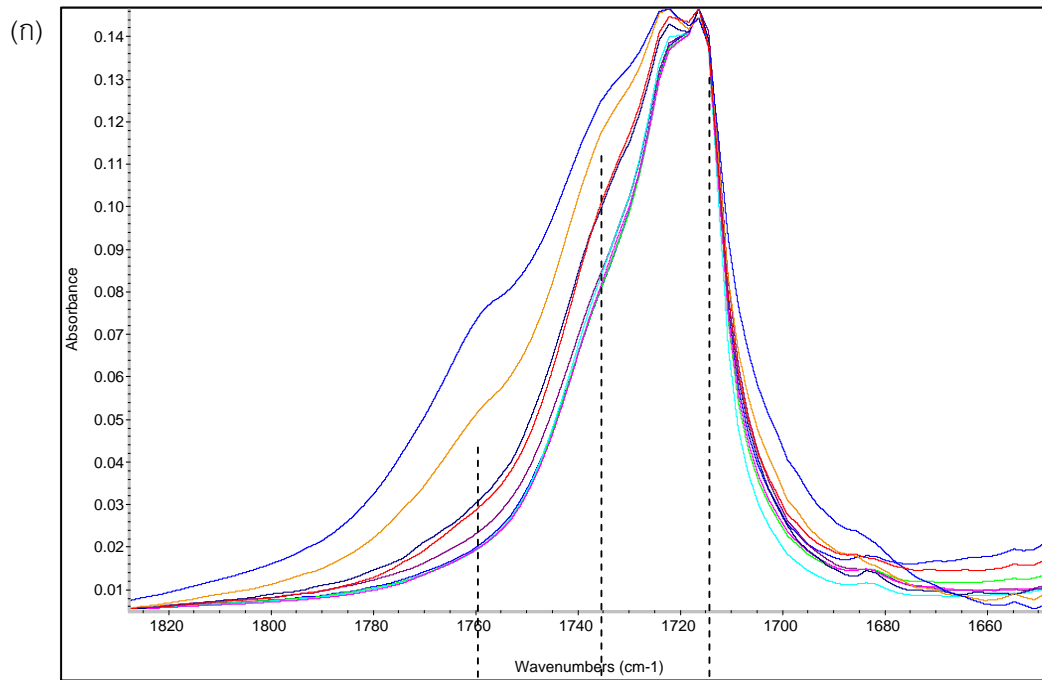
รูปที่ 4.19 (ก) FT-IR สเปกตรัมของ PLA (เส้นกราฟซ้ายสุด), EVA (เส้นกราฟตรงกลาง) และ copolymer กับ EVA ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 ที่ก่อนและหลังทำไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 4, 8, 12 และ 16 สัปดาห์ตามลำดับ (เส้นกราฟจากบนลงล่าง) และ(ข) second derivative ของ FT-IR สเปกตรัมจากรูป ก

จากรูปที่ 4.19 ก แสดง FT-IR สเปกตรัมจากเทคนิค ATR ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 ก่อนและหลังทดสอบการถูกไฮโดรไลซิสที่เวลาต่างๆ เปรียบเทียบกับ PLA และ EVA บริสุทธิ์ พบการเปลี่ยนแปลงในช่วง wave number 1800 ถึง 1600 cm^{-1} ใน spectra ของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการทดสอบความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิส โดยพีกที่ตำแหน่ง 1760 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของแลกติกแอซิดในสายโซ่ copolymer และพีกที่ตำแหน่ง 1727 และ 1712 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของแอมิโดในสายโซ่ copolymer มี intensity ลดลงเมื่อเวลาทดสอบเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตำแหน่ง 1740 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของ EVA พบว่าพีกดังกล่าวมี intensity คงที่ตลอดระยะเวลาที่ทำการทดสอบ จากการพิจารณารูป second derivative (รูปที่ 4.19 ข) โดยกำหนดให้ intensity ของพีกตำแหน่ง 1760 cm^{-1} คงที่ พบว่า intensity ของพีกตำแหน่ง 1712 cm^{-1} มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลา ส่วนที่ wave number 1740 cm^{-1} เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นค่า intensity ไม่เพิ่มขึ้น แสดงว่าน้ำหนักที่หายไปของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ EVA หลังทดสอบการถูกไฮโดรไลซิสเกิดจากการสลายตัวของส่วนแลกติกแอซิดในสายโซ่ copolymer

รูปที่ 4.20 ก แสดง FT-IR สเปกตรัมจากเทคนิค transmission ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 ที่ก่อนและหลังทำการทดสอบการถูกไฮโดรไลซิสที่เวลาต่างๆ สามารถสังเกตได้ว่า intensity ที่ wave number 1763 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของแลกติกแอซิดในสายโซ่ copolymer มีค่าลดลงเมื่อเวลาทดสอบการถูกไฮโดรไลซิสเพิ่มมากขึ้น และเมื่อพิจารณา second derivative จากรูปที่ 4.20 ข โดยกำหนดให้ intensity ของสเปกตรัมตำแหน่ง 1763 cm^{-1} คงที่ เปรียบเทียบกับตำแหน่ง wave number 1724 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของแอมิโดในสายโซ่ copolymer พบว่า intensity เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ตำแหน่ง wave number 1748 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของ PHB พบว่า intensity ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาทดสอบเพิ่มมากขึ้น แสดงว่าน้ำหนักที่หายไปหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสเกิดจากการสลายตัวของแลกติกแอซิดในสายโซ่ copolymer



รูปที่ 4.20 (ก) FT-IR สเปกตรัมของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 หลังทำไฮโดรไลซิสที่เวลา 0, 2, 4, 6, 10, 12, 14 และ 16 สัปดาห์ ตามลำดับ (เส้นกราฟจากบนลงล่าง) และ (ข) second derivative ของ FT-IR สเปกตรัมจากรูป ก



รูปที่ 4.21 (ก) FT-IR สเปกตรัมของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 หลังทำไฮโดรไลซิสที่เวลา 0, 2, 4, 6, 10, 12, 14 และ 16 สัปดาห์ ตามลำดับ (เส้นกราฟจากบนลงล่าง) และ (ข) second derivative ของ FT-IR สเปกตรัมจากรูป ก

ในขณะที่ FT-IR สเปกตรัมจากเทคนิค transmission ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PBS ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50 ที่ก่อนและหลังทดสอบการถูกไฮโดรไลซิส ที่เวลาต่างๆ (รูปที่ 4.21 ก) ซึ่งทราบแล้วว่า intensity ของ spectra ที่ wave number 1760 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของแลกติกแอซิดในสายโซ่ copolymer ลดลงเมื่อเวลาทดสอบมากขึ้น ดังนั้นจากกราฟ second derivative (รูปที่ 4.21 ข) ซึ่งกำหนดให้ intensity ของสเปกตรัม ตำแหน่ง 1760 cm^{-1} คงที่ พบว่า intensity ที่ wave number 1724 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของแอมิโนในสายโซ่ copolymer มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาทดสอบเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ตำแหน่ง wave number 1737 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง -C=O stretching ของ PBS มี intensity ที่ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ผลจากความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสของ PBS พบว่าน้ำหนักลดลงเมื่อเวลาทดสอบเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากอัตราการสลายตัวของ PBS ต่ำกว่า copolymer จึงเห็นการเปลี่ยนแปลง intensity ของ PBS ไม่ชัดเจนเมื่อเทียบกับ copolymer

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

- เสถียรภาพทางความร้อนที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer และ EVA มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ EVA ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB และ PBS มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่า copolymer บริสุทธิ์

- จากการติดตามค่า T_g ด้วยเทคนิค DSC และ DMA ทำให้สรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมชนิด EVA มีลักษณะเป็น immiscible blend เนื่องจากสังเกตพบ T_g 2 ตำแหน่งโดยค่าไม่ขึ้นกับปริมาณการผสม ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมระหว่าง copolymer กับ PHB และ PBS เป็น partial miscible blend เนื่องจากแม้จะพบ T_g 2 ตำแหน่ง แต่ค่าเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณการผสม

- จากการพิจารณา Storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ชนิดที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนการผสม พบว่าสามารถเติม copolymer ได้ร้อยละ 50 ในกรณีพอลิเมอร์ผสมชนิด EVA และร้อยละ 25 ในกรณีพอลิเมอร์ผสมชนิด PHB และ PBS โดยที่ storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมนั้นยังใกล้เคียงกับของพอลิเมอร์ทางการค้าที่นำมาผสม

- จากการติดตามร้อยละของน้ำหนักที่หายไปหลังแช่ในสารละลายบัฟเฟอร์ทำให้สรุปได้ว่า พอลิเมอร์ผสมชนิด EVA และ PHB มีความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสต่ำกว่า copolymer ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมชนิด PBS มีความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสใกล้เคียงกับ copolymer

- ผลของ FT-IR แสดงให้เห็นว่าน้ำหนักที่ลดลงของพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ชนิด เกิดจากการสลายตัวของแลกติกแอซิดในสายโซ่ copolymer ซึ่งสอดคล้องกับความสามารถในการถูกไฮโดรไลซิสของ EVA และ PHB บริสุทธิ์ที่ไม่สามารถสลายตัวได้ที่ 16 สัปดาห์ ในขณะที่ PBS บริสุทธิ์สามารถเกิดการสลายตัวได้ แต่เนื่องจากอัตราการสลายตัวช้ากว่า copolymer ดังนั้นผล FTIR จึงพบเพียงการเปลี่ยนแปลงของแลกติกแอซิดในสายโซ่ copolymer

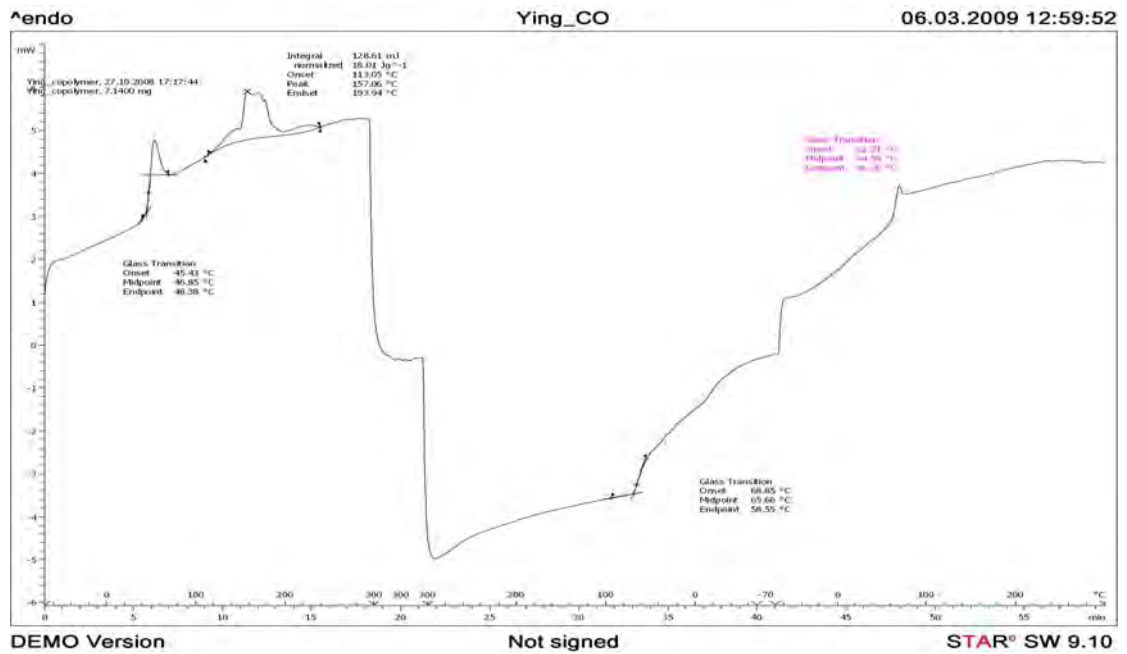
รายการอ้างอิง

- [1] Biodegradable[online]. Available from : <http://www.deh.gov.au/settlements/publication/degradables/biodegradable/index.html> and www.biomatnet.org/publications/1944rep.pdf, [2008, September 18].
- [2] Polylactic acid[online]. Available from : <http://www.cdpoly.com/pdf/lunttech.pdf>, [2008, November 22].
- [3] Lunt, J. and Shafer, A., Polylactic Acid Polymers from Corn Potential Applications in the Textiles Industry, 2002.
- [4] Chahal, S. P., Lactic Acid, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Edition, Wiley-VCH, 1997.
- [5] Gruber, P. and O'Brien, M., Poly lactides Natureworks® PLA, Biopolymers in 10 volumes, volume 4, polyesters III applications and commercial products. Weinheim: Wiley-VCH (ISBN 3-527-30225-5). (2002): 235-249.
- [6] Polylactic acid[online]. Available from : <http://www.thaigoodview.com/node/17034?page=0%2C1>, [2008, November 6].
- [7] Kint, D. and Munoz-Guerra, S., A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate). Polym. Int, 48(1999): 346-352.
- [8] Grzebieniak, K., Slusarczyk, C., Wlochowicz, A. and Janicki, J., Microstructure transformation due to hydrolytic degradation of ethylene terephthalate/lactic acid copolymers, Polimery, 47(2002): 528-533.
- [9] Grzebieniak, K., Copolyesters of ethylene terephthalate and lactic acid susceptible to hydrolytic degradation, Fibres Text East Eur. (1996): 34-37.
- [10] Grzebieniak, K., Ratajka, M. and Strobin, G., Estimation of hydrolysis and biodegradation processes in ethylene terephthalate and lactic acid copolymers. Fibres Text East Eur, 9(2001): 61-65.
- [11] Olewnik, E., Czerwinski W., Nowaczyk, J., Sepulchre, M.O., Tessier, M., Salhi, S. and Fradet, A., Synthesis and structural study of copolymers of L-lactic acid and bis(2-hydroxyethyl terephthalate). Eur. Polym. J, 43(2007): 1009-1019.
- [12] Lee, C.H., Kim, E.S. and Yoon, J.S. Reactive blending of poly(L-lactic acid) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol). Polym Sci, 98(2005): 886-890.

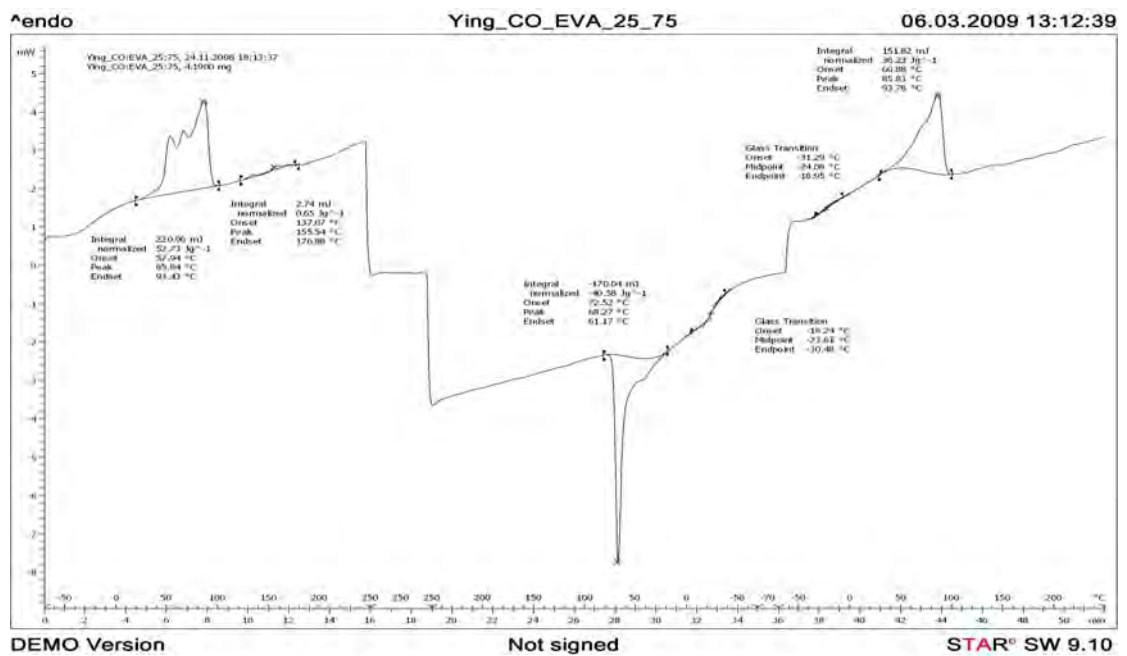
- [13] อุดมศักดิ์ พาลี, ผลของอัตราส่วนผสมต่อการดูดซึมน้ำสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างไนลอน 6 และพอลิโพรพิลีนโคพอลิเมอร์, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ, ภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544.
- [14] Yoon, J.S., Oh, S.H., Kim, M.N., Chin, I.J. and Kim, Y.H. Thermal and mechanical properties of poly(L-lactide)- poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends, Polym., 40(1999): 2303-2312.
- [15] Yoon, J.S., Oh, S.H. and Kim, M.N. Compatibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends, Polym., 39(1999): 2479-2487.
- [16] Bionolle[online]. Available from : http://www.che.cemr.wvu.edu/publications/projects/large_proj/maleic.PDF, [2008, November 28].
- [17] Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe, JRC/IPTS, Spain, 2005.
- [18] Pramanik, M. and Srivastana, S. K., Synthesis and characterization of organosoluble, thermoplastic elastomer/clay nanocomposite. Polym Sci. J., 40(2002): 2065-2072.

ภาคผนวก

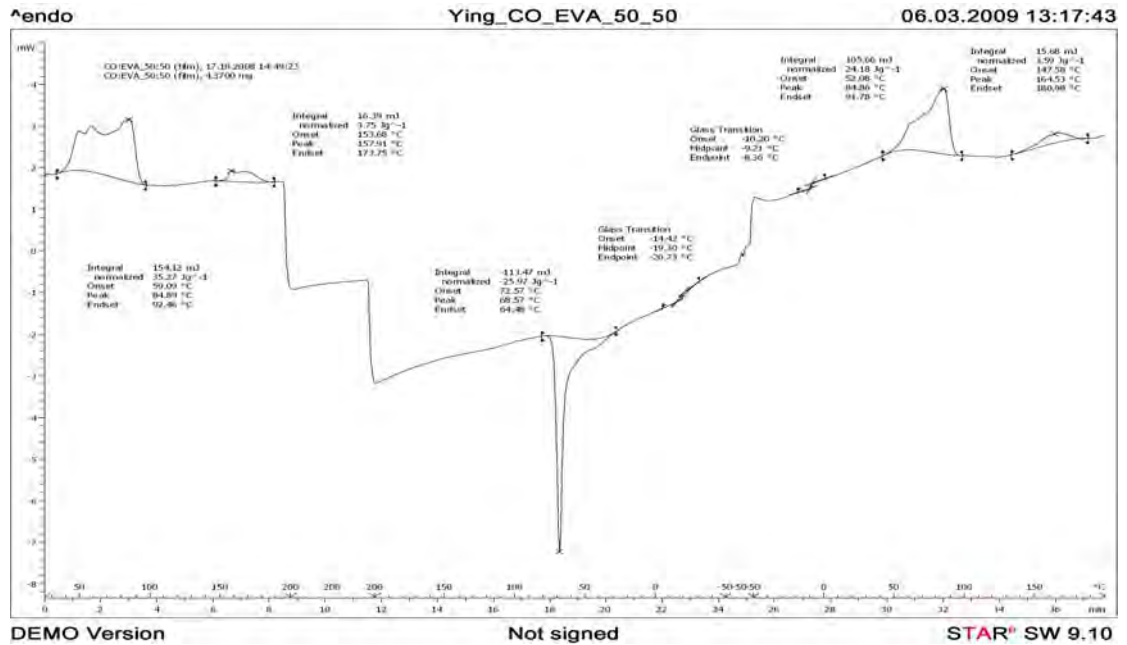
ภาคผนวก ก. DSC thermogram ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค DSC



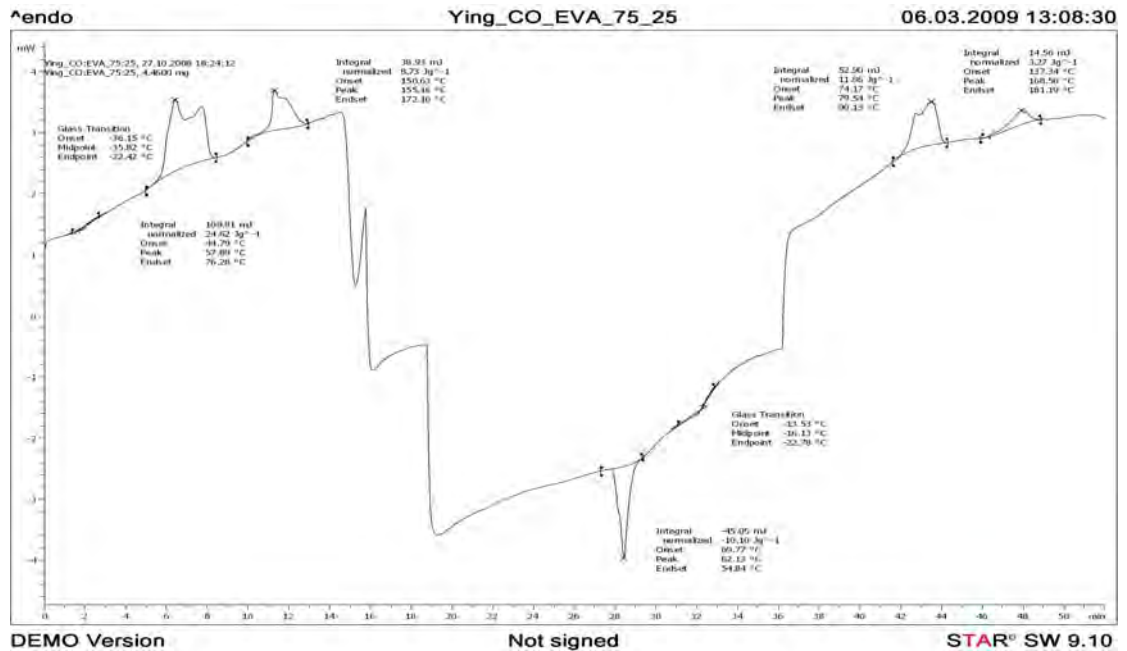
รูปที่ ก-1 DSC thermogram ของ copolymer



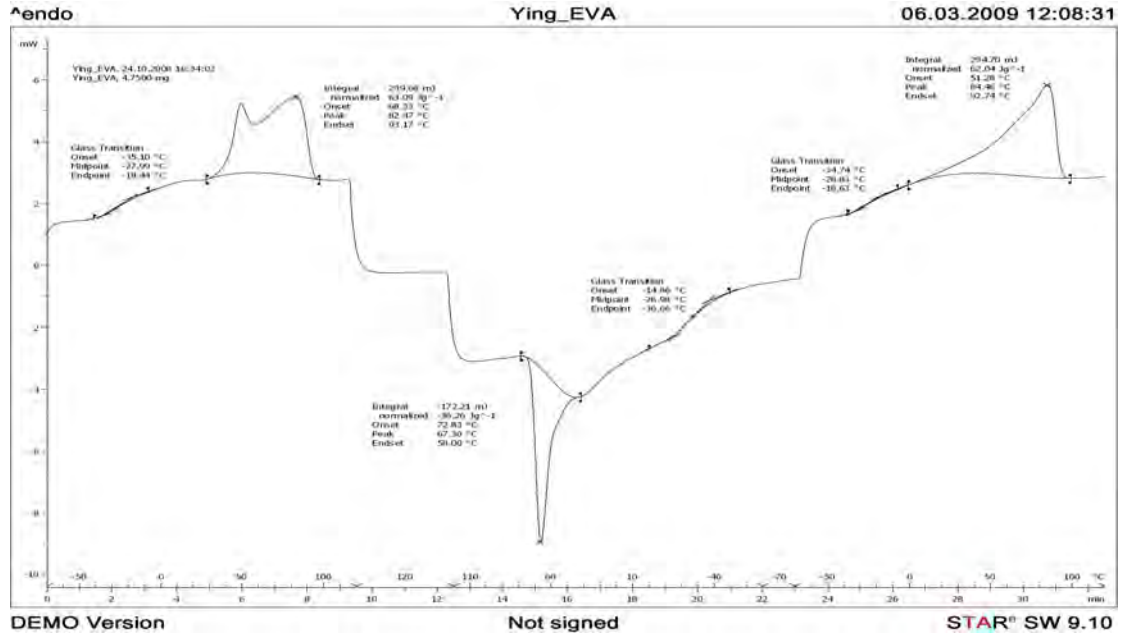
รูปที่ ก-2 DSC thermogram ของ copolymer ผสม EVA ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 25



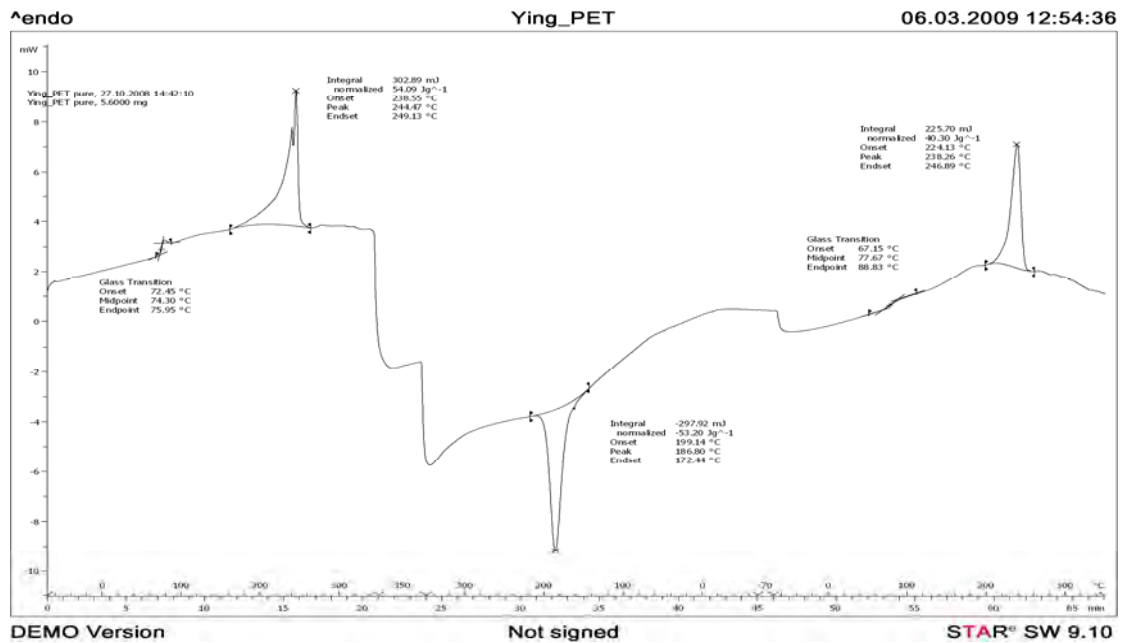
รูปที่ ก-3 DSC thermogram ของ copolymer ผสม EVA ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50



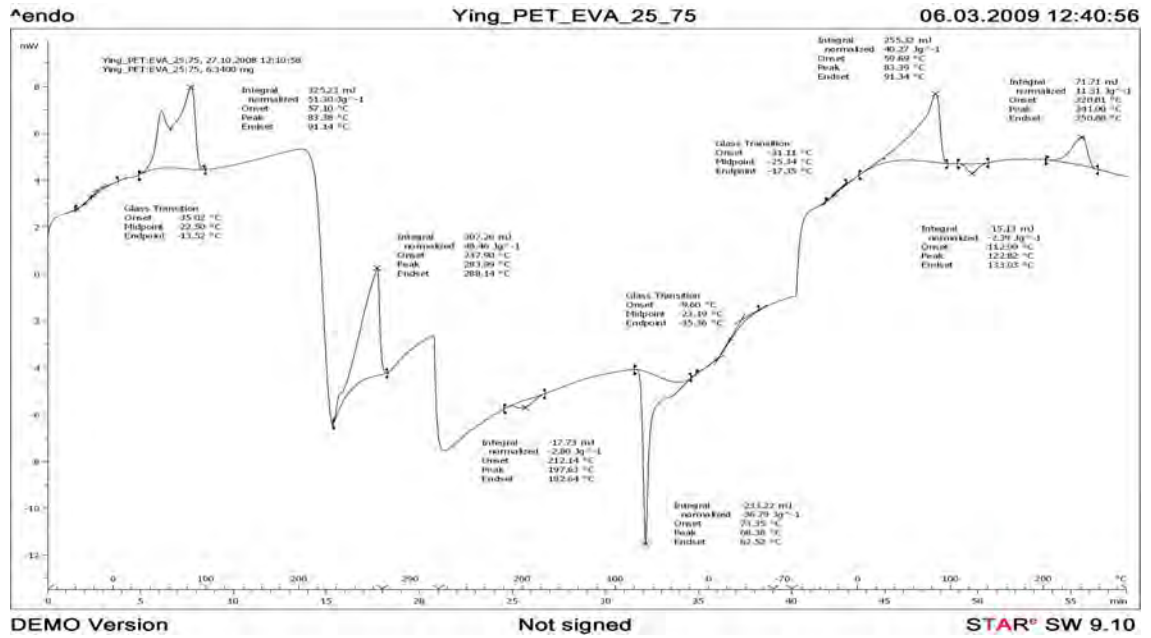
รูปที่ ก-4 DSC thermogram ของ copolymer ผสม EVA ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 75



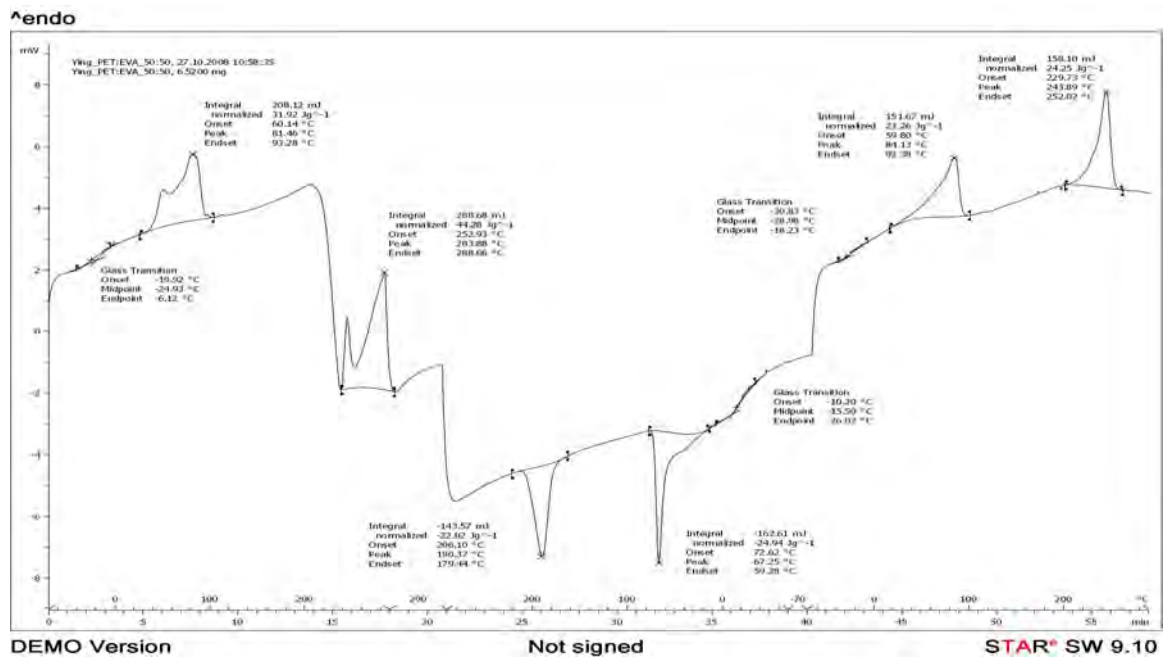
รูปที่ ก-5 DSC thermogram ของ EVA



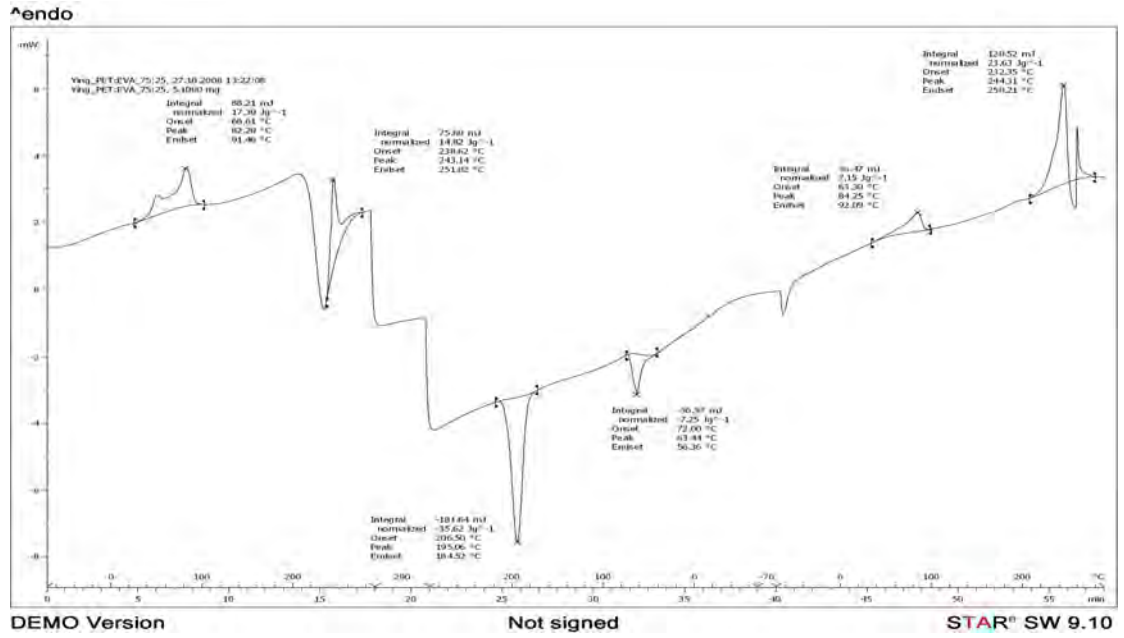
รูปที่ ก-6 DSC thermogram ของ PET



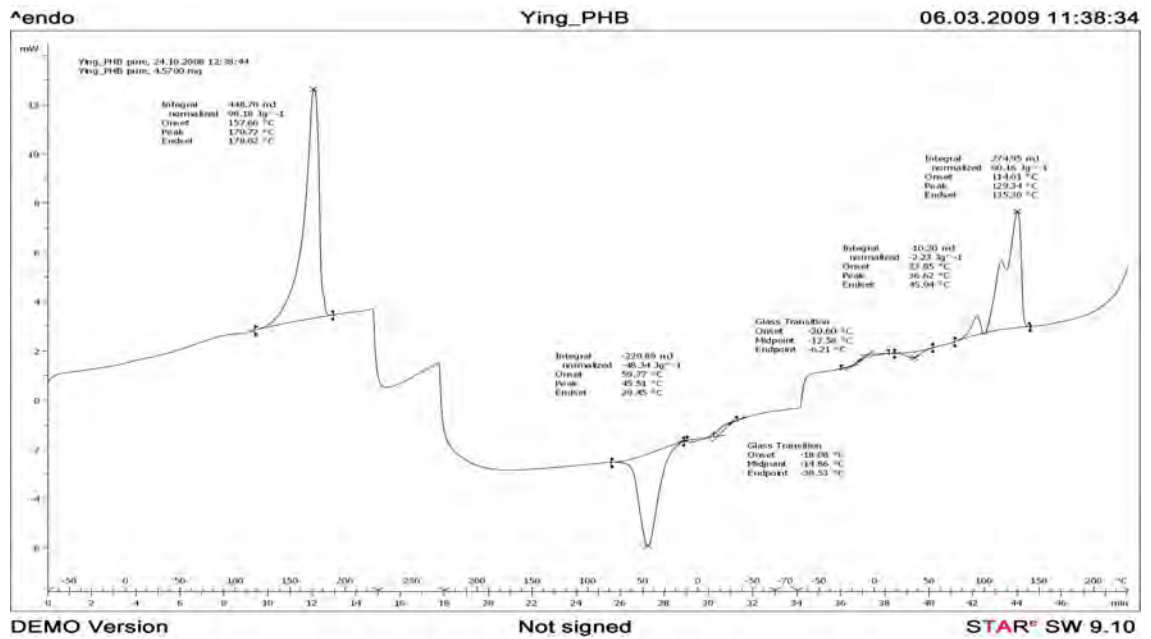
รูปที่ ก-7 DSC thermogram ของ PET ผสม EVA ที่ปริมาณ PET ร้อยละ 25



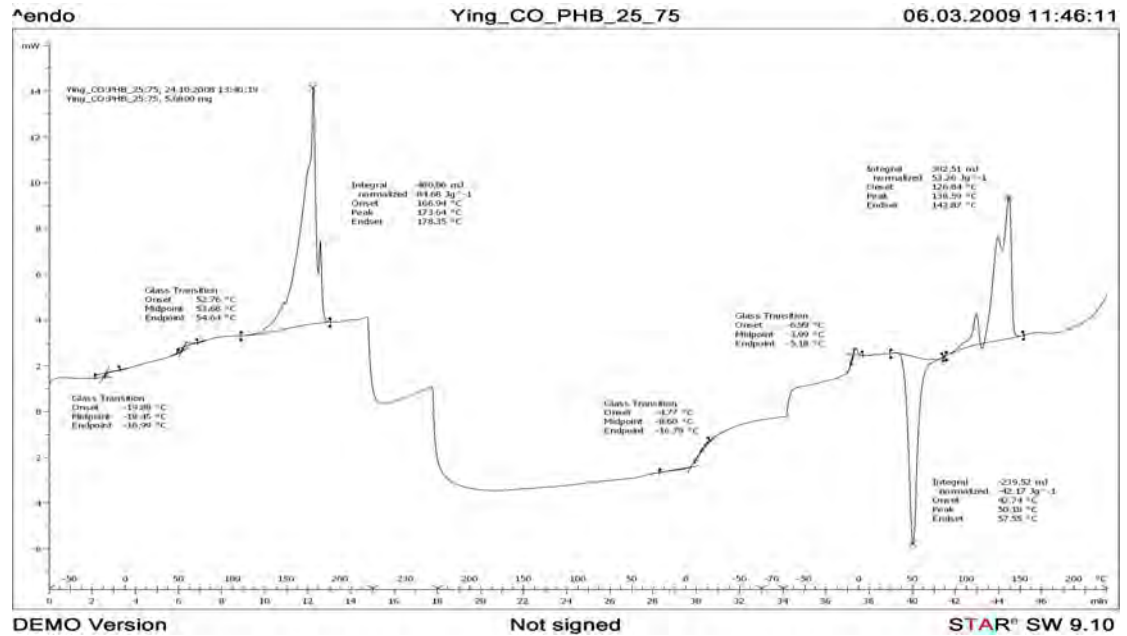
รูปที่ ก-8 DSC thermogram ของ PET ผสม EVA ที่ปริมาณ PET ร้อยละ 50



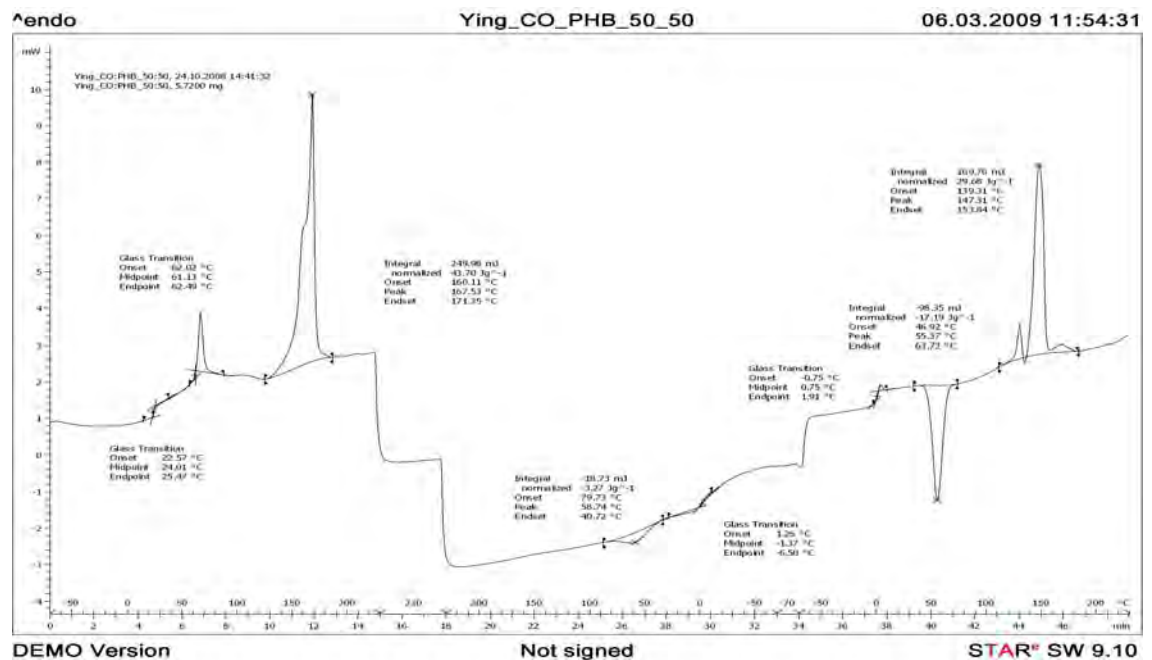
รูปที่ ก-9 DSC thermogram ของ PET ผสม EVA ที่ปริมาณ PET ร้อยละ 75



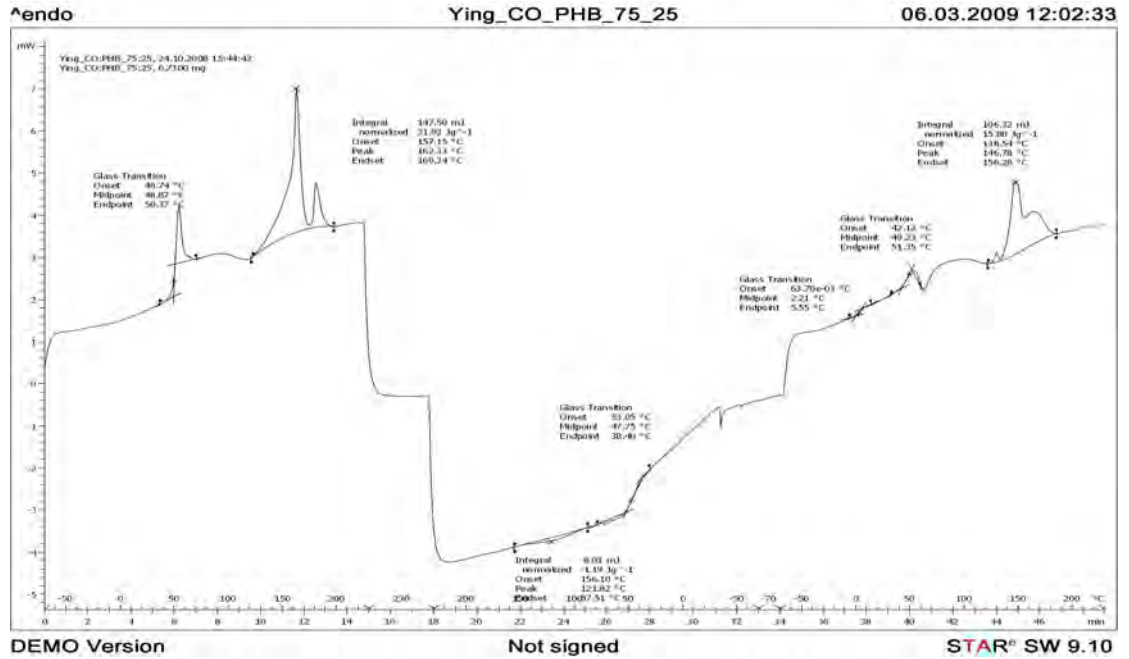
รูปที่ ก-10 DSC thermogram ของ PHB



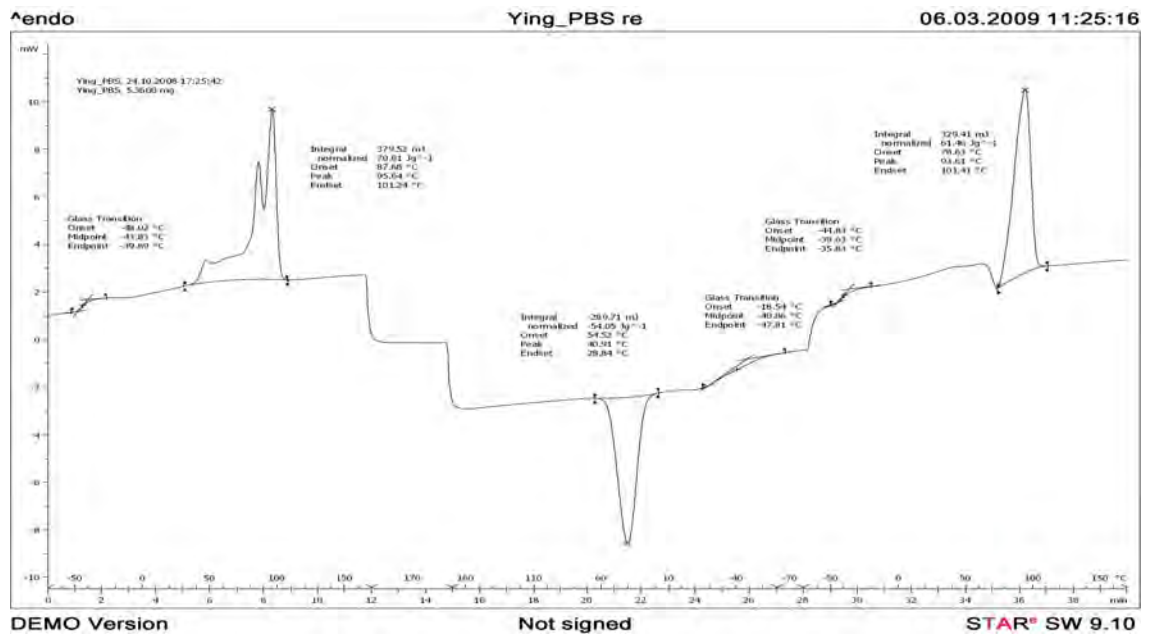
รูปที่ ก-11 DSC thermogram ของ copolymer ผสม PHB ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 25



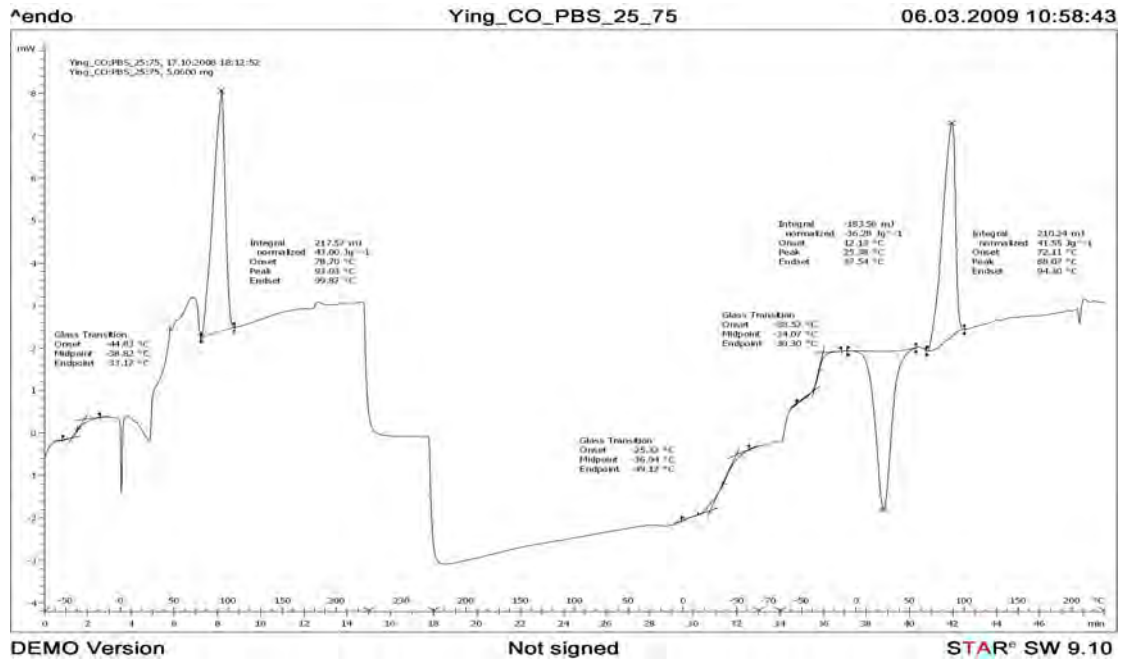
รูปที่ ก-12 DSC thermogram ของ copolymer ผสม PHB ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50



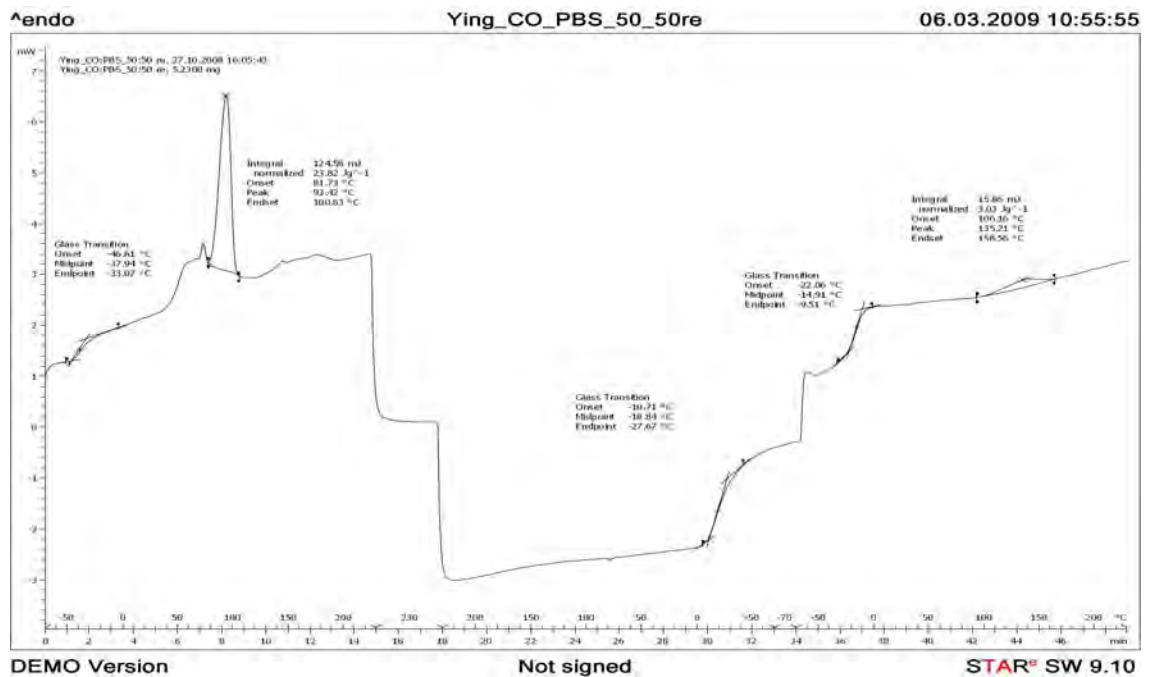
รูปที่ ก-13 DSC thermogram ของ copolymer ผสม PHB ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 75



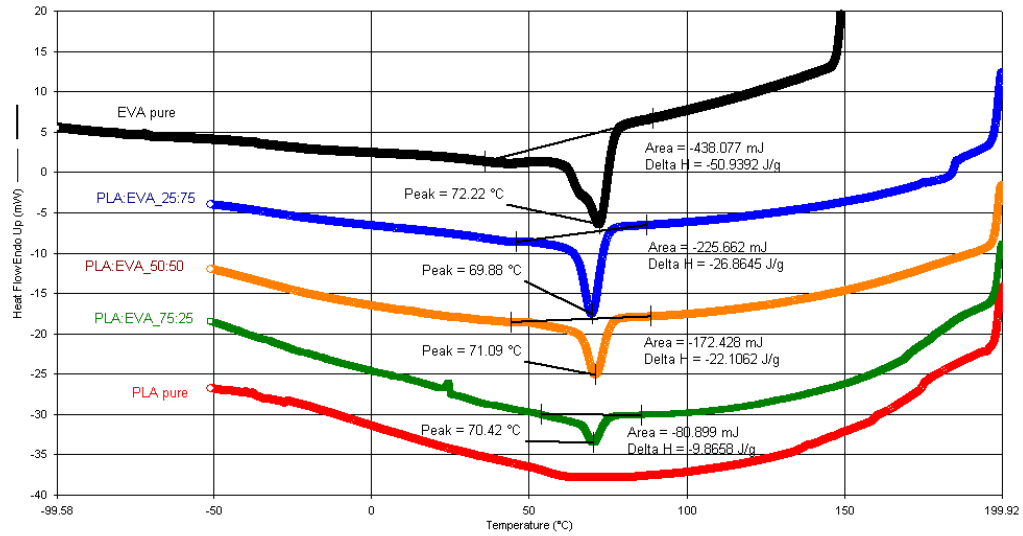
รูปที่ ก-14 DSC thermogram ของ PBS



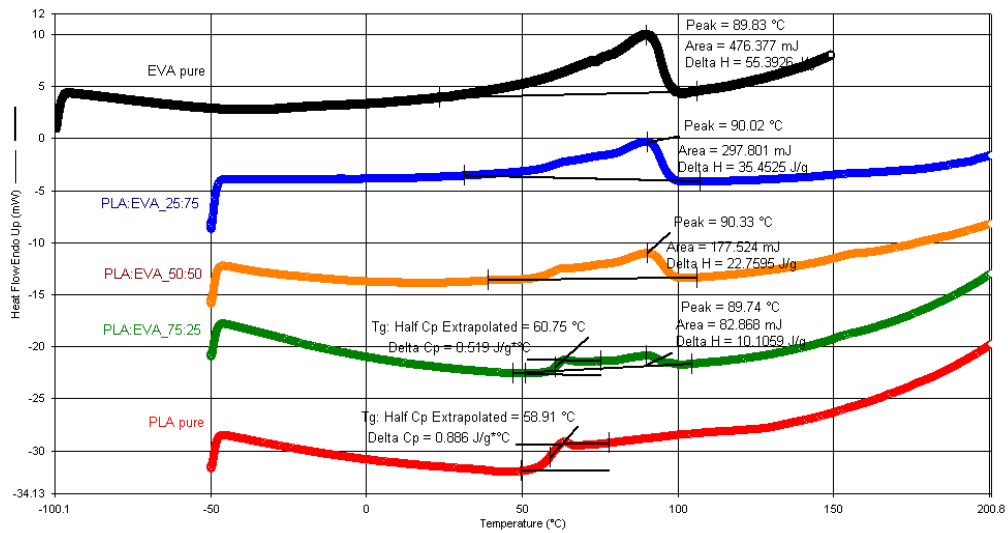
รูปที่ ก-15 DSC thermogram ของ copolymer ผสม PBS ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 25



รูปที่ ก-16 DSC thermogram ของ copolymer ผสม PBS ที่ปริมาณ copolymer ร้อยละ 50



รูปที่ ก-17 DSC thermogram ของ PLA ผสม EVA ในขั้นการลดอุณหภูมิ



รูปที่ ก-18 DSC thermogram ของ PLA ผสม EVA ในขั้นการให้อุณหภูมิ

ภาคผนวก ข. ข้อมูลดิบจากการทดสอบการถูกไฮโดรไลซิส

ตาราง 1 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ PLA

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.2323	0.1685
4	0.2293	0.1293
6	0.226	0.0885
8	0.1951	0.0451
10	0.2076	0.0297
12	0.192	0.0118
14	0.2146	0.0054
16	0.2504	0.0047

ตาราง 2 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ PLA ที่ผสม EVA ร้อยละ 50

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.1864	0.1631
4	0.1864	0.1336
6	0.1864	0.1212
8	0.166	0.1002
10	0.1742	0.0959
12	0.153	0.0815
14	0.1892	0.0992
16	0.1662	0.0879

ตาราง 3 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ copolymer

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.2386	0.2356
4	0.2339	0.2137
6	0.2503	0.1821
8	0.2412	0.16
10	0.2043	0.1347
12	0.2045	0.1334
14	0.2047	0.1286
16	0.1976	0.1172

ตาราง 4 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ
copolymer ที่ผสม EVA ร้อยละ 50

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.1774	0.1733
4	0.1736	0.1634
6	0.1522	0.1363
8	0.1681	0.1455
10	0.1715	0.1437
12	0.1699	0.1418
14	0.1773	0.146
16	0.1441	0.1192

ตาราง 5 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ EVA

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.2938	0.2949
4	0.2966	0.2975
6	0.3051	0.3088
8	0.3102	0.3148
10	0.3065	0.3118
12	0.3148	0.322
14	0.3011	0.308
16	0.3085	0.3157

ตาราง 6 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ PHB

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.2049	0.2043
4	0.1933	0.1928
6	0.1922	0.1921
8	0.1988	0.1993
10	0.1775	0.1783
12	0.1854	0.1859
14	0.1785	0.1797
16	0.1972	0.1969

ตาราง 7 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ
copolymer ที่ผสม PHB ร้อยละ 50

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.135	0.132
4	0.1388	0.1335
6	0.1264	0.1162
8	0.1394	0.1205
10	0.107	0.092
12	0.1396	0.118
14	0.1321	0.1104
16	0.125	0.1035

ตาราง 8 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ PBS

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.1398	0.1331
4	0.136	0.1235
6	0.1468	0.1251
8	0.1447	0.1163
10	0.149	0.1135
12	0.1513	0.1108
14	0.1689	0.1181
16	0.1707	0.108

ตาราง 9 ข. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังการทดสอบไฮโดรไลซิสของ
copolymer ที่ผสม PBS ร้อยละ 50

สัปดาห์ที่	น้ำหนักก่อนทดสอบ (กรัม)	น้ำหนักหลังทดสอบ (กรัม)
2	0.1489	0.1348
4	0.1452	0.1249
6	0.1284	0.0998
8	0.1313	0.094
10	0.119	0.0815
12	0.1207	0.08
14	0.1348	0.0875
16	0.1181	0.071

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววรรณนิศา คงทอง เกิดวันที่ 5 ธันวาคม พ.ศ. 2526 ที่จ.พัทลุง จบการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา พ.ศ. 2549 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2549 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายปีการศึกษา 2551